



สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียและ
ยางธรรมชาติดัดแปร



โดย
นายทงศักดิ์ กันตุน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียและ
ยางธรรมชาติดัดแปร



โดย
นายทงศักดิ์ กันตุน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF
BACTERIAL CELLULOSE/MODIFIED NATURAL RUBBER BLEND



By
MR. Tanongsak KANTUN

A Thesis Submitted in partial Fulfillment of Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2017

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลส จากแบคทีเรียและยางธรรมชาติดัดแปร
โดย	ทองศักดิ์ กันตุน
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ชารท์ศนวนงศ์)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีรกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อติศักดิ์ จตุรพิริย์)

57402202 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : เซลลูโลสจากแบคทีเรีย, ยางธรรมชาติดัดแปร, การละลายบางส่วน

นาย ทนงศักดิ์ กันตุน: สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียและยางธรรมชาติดัดแปร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติความยืดหยุ่นของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (BC) ด้วยยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร ยางธรรมชาติผ่านการดัดแปรด้วยการกราฟต์เด็กตรินลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR-Dex) โครงสร้างทางเคมีของ ENR-Dex สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่าการดัดแปรยางธรรมชาติจะทำให้ค่า T_g เพิ่มขึ้น และเทคนิค TGA แสดงให้เห็นถึงการดัดแปรยางธรรมชาติทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของยางเพิ่มขึ้น फिल्मพอลิเมอร์ผสมถูกเตรียมด้วยวิธีหล่อขึ้นรูป โดยมีการปรับเปลี่ยนปริมาณของยางเท่ากับ 5, 10, 20 และ 30 %โดยน้ำหนัก กระบวนการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมแบ่งออกเป็น 3 รูปแบบ คือ BC dispersion/rubber dispersion, BC solution/rubber dispersion และ BC partial dissolution /rubber dispersion ผลการทดสอบ FT-IR สามารถยืนยันโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม และผลการทดสอบ XRD แสดงให้เห็นว่ากระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้ผลึกของเซลลูโลสบางส่วนเปลี่ยนแปลงจาก cellulose type I เป็น cellulose type II และทำให้ปริมาณผลึกลดลง อีกทั้งการเพิ่มสัดส่วนยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมยังส่งผลให้ปริมาณผลึกลดลง สำหรับผลการทดสอบ SEM แสดงให้เห็นว่า ENR-Dex มีแนวโน้มที่จะกระจายตัวในภูมิภาคเซลลูโลสได้ดีกว่ายางธรรมชาติ กระบวนการ partial dissolution และกระบวนการคืนรูปจะทำให้ช่องว่างระหว่างเส้นใยเซลลูโลสลดลง จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าฟิล์มที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีแบบ BC partial dissolution/rubber dispersion ให้ค่าสมบัติเชิงกลสูงสุด โดยการเติม ENR-Dex ในปริมาณ 10 %โดยน้ำหนัก จะทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า elongation at break สูงสุด และกระบวนการ partial dissolution จะทำให้ค่า elongation at break เพิ่มขึ้น กระบวนการ partial dissolution และการเพิ่มสัดส่วนระหว่างยางต่อเซลลูโลสจะส่งผลให้ความตึงเครียดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลง

57402202 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : bacterial cellulose, modified natural rubber, partial dissolution

MR. TANONGSAK KANTUN : MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF BACTERIAL CELLULOSE/MODIFIED NATURAL RUBBER BLEND THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D.

The aim of this research is to improve the elasticity of bacterial cellulose with natural rubber and modified natural rubber. Dextrin-grafted epoxidized natural rubber (ENR-Dex) was obtained by grafting dextrin onto ENR. The chemical structure of ENR-Dex was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. Thermal properties were performed by using DSC and TGA techniques. The thermal stability and T_g of ENR-Dex shifted to higher temperature comparing with those of natural rubber (NR). The preparation of bacterial cellulose/rubber blend films was carried out by solution casting with rubber contents of 5, 10, 20 and 30 wt%. There were 3 types of blend-film preparing method, i.e. BC dispersion/rubber dispersion, BC solution/rubber dispersion and BC partial dissolution/rubber dispersion. The chemical structure of blend films was confirmed by FT-IR spectroscopy. The partial dissolution process effected to the polymorphic transition from cellulose I to cellulose II as illustrated from the X-ray diffraction result. The crystallinity of blend films was decreased by partial dissolution process and the increment of rubber content of the blend films. The SEM images showed a relatively good dispersion of ENR-Dex in the continuous phase of BC matrix comparing with a dispersion of NR in BC matrix. The partial dissolution and regeneration process led to decrease the gap between cellulose fibrils. The mechanical testing results indicated that the blend film preparing by BC partial dissolution/rubber dispersion method showed the highest mechanical properties. The maximum value of elongation at break was obtained when incorporating of 10% of ENR-dex into bacterial cellulose. The elongation at break was enhanced by the partial dissolution process. The increment of rubber/cellulose ratio and the partial dissolution process led to decrease of the opacity of blend films

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือและ คำแนะนำจากหลายท่าน ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณ อาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส ที่ให้คำปรึกษา เสนอแนวคิดต่าง ๆ และช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ ภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขต พระราชวังสนามจันทร์ ซึ่งอนุเคราะห์ทุนที่ใช้ในงานวิจัย และเปิดโอกาสให้ผู้วิจัยได้ทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ หัวหน้าภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขต พระราชวังสนามจันทร์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศักดิ์ จตุรพิริย์ อาจารย์ผู้ทรงคุณวุฒิจากคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม ที่ให้ข้อเสนอแนะและสละเวลาสำหรับการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และภาควิชาเทคโนโลยีเภสัชกรรม คณะเภสัชศาสตร์มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ซึ่งให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ ตลอดจนนักวิทยาศาสตร์ของภาควิชา คุณพินิจ เจียรระลึก ผู้ให้ความช่วยเหลือในด้านการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ทดสอบต่าง ๆ และคุณไพโรจน์ ตั้งสุภธวัช ในการบำรุงรักษาเครื่องมือ รวมไปถึงเจ้าหน้าที่สำนักงานภาควิชา ที่ช่วยอำนวยความสะดวกทางการเงินและเอกสารต่าง ๆ

ขอขอบพระคุณ รุ่นพี่รุ่นน้องและเพื่อน ๆ ปริญาโทและปริญาเอกทุกท่านที่ให้ความสนใจและให้การช่วยเหลือในการทำงานด้านต่าง ๆ มาตลอด และสุดท้ายที่ขาดไม่ได้คือ ขอขอบพระคุณครอบครัวกันตุน ที่ให้การสนับสนุนในการศึกษาต่อระดับปริญญาโท จนการทำวิทยานิพนธ์นี้สามารถดำเนินไปได้จนสำเร็จลุล่วง

ทงศ์ศักดิ์ กันตุน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับและการใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเซลลูโลส.....	6
2.2.1 แหล่งที่มาของเซลลูโลส.....	6
2.2.2 เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose).....	6
2.2.3 แหล่งที่มาของเซลลูโลส.....	8
2.2 ยางธรรมชาติ (Natural rubber: NR).....	11
2.3 การดัดแปรยางธรรมชาติ.....	13
2.3.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR).....	14

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	17
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	29
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	29
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	30
3.4 ดัชนีอักษรย่อ.....	31
3.5 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	31
3.5.1 การสังเคราะห์เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose: BC).....	31
3.5.2 การละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย.....	32
3.5.3 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติดัดแปร.....	33
3.5.3.1 สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber: ENR)...	33
3.5.3.2 สังเคราะห์ยางธรรมชาติดัดแปร.....	33
3.5.4 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร.....	34
3.5.4.1 เตรียมฟิล์ม BC dispersion/modified NR dispersion.....	34
3.5.4.2 เตรียมฟิล์ม BC solution/modified NR dispersion.....	35
3.5.4.3 เตรียมฟิล์ม BC partial dissolution/modified NR dispersion.....	35
3.5.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติต่าง ๆ.....	36
3.5.5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่าง.....	36
3.5.5.2 ศึกษาโครงสร้างและปริมาณผลึก.....	37
3.5.5.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	38
3.5.5.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อน.....	38
3.5.5.5 ศึกษาสมบัติความเป็นขั้วด้วยการวัดมุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle).....	39

3.5.5.6 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน.....	39
3.5.5.7 การทดสอบการส่องผ่านแสง (light transmission barrier properties)	41
3.5.5.8 การวิเคราะห์ค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบด้วยสถิติ	41
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	43
4.1 การเพาะเลี้ยงเซลล์ูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose: BC).....	43
4.2 ศึกษาระยะเวลาในการปั่นเซลล์ูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม	44
4.3 การละลายเซลล์ูโลสจากแบคทีเรีย (dissolved bacterial cellulose)	48
4.4 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลล์ูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ ในการผสม แบบ BC solution/NR dispersion และ BC dispersion/modified NR dispersion	49
4.5 การเตรียมยางธรรมชาติดัดแปร	57
4.5.1 ศึกษาโครงสร้างเคมีของยางธรรมชาติดัดแปร	57
4.5.2 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติดัดแปร	62
4.6 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลล์ูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปรในการ ผสมแบบ BC dispersion/modified NR dispersion และ BC partial dissolution/ modified NR dispersion.....	67
4.6.1 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	67
4.6.2 ศึกษาลักษณะและปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	69
4.6.3 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค TGA	72
4.6.4 ศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	76
4.6.5 ศึกษาสมบัติความเป็นขั้วของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยการวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำ (water contact angle).....	79
4.6.6 ศึกษาสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบความต้านทานต่อการดึงยึด (tensile test) มาตรฐาน ASTM D-882	82
4.6.7 ศึกษาสมบัติการส่องผ่านของแสง (light transmission barrier properties).....	85
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	87

5.1 สรุปผลการทดลอง	87
5.2 ข้อเสนอแนะ	88
รายการอ้างอิง	89
ภาคผนวก.....	95
ภาคผนวก ก การคำนวณหาปริมาณสาร	96
ภาคผนวก ข การนำเสนอผลงาน.....	100
ประวัติผู้เขียน.....	116



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แหล่งคาร์บอน สายพันธุ์ และอาหารเลี้ยงเชื้อที่มีผลต่อเซลล์โลสจากแบคทีเรีย 10

ตารางที่ 2.2 สารอาหารต่าง ๆ ในน้ำมะพร้าว..... 11

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ 13

ตารางที่ 2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม RC/ENR 23

ตารางที่ 2.5 ผลของค่า tensile strength, elongation at break และ Young’s modulus สำหรับฟิล์มที่เตรียมด้วยแป้งกับเซลล์โลสจากแบคทีเรีย 23

ตารางที่ 2.6 ค่าการละลายของเซลล์โลสจากแบคทีเรียและเซลล์โลสจากต้นสน 24

ตารางที่ 2.7 พารามิเตอร์หลักของ BC และ RBC 26

ตารางที่ 4.1 ค่าความทึบแสง (Opacity :OP) ของชิ้นงานตัวอย่าง 50

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบนเส้นสเปกตรัมของ BC, BC/10%NR, DBC/10%NR และ NR ที่ได้จากการทดสอบ FT-IR 52

ตารางที่ 4.3 ปริมาณผลึกของฟิล์มเซลล์โลสจากแบคทีเรียในการเติมยางธรรมชาติในอัตราส่วนต่าง ๆ 53

ตารางที่ 4.4 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบนสเปกตรัมของ NR, ENR, ENR-dex และ dextrin ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR 59

ตารางที่ 4.5 อุณหภูมิ T_g ของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC..... 63

ตารางที่ 4.6 ตัวอย่างค่าพลังงานสลายพันธะแต่ละชนิดในโมเลกุลต่าง ๆ 66

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin 66

ตารางที่ 4.8 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบนสเปกตรัมของ BC, P-BC, BC/10%NR, P-BC/10%NR, BC/10%ENR-Dex และ P-BC/10%ENR-Dex จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR..... 69

ตารางที่ 4.9 ปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลล์โลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร 71

ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม 74

ตารางที่ 4.11 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม 79

ตารางที่ 4.12 ค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม..... 81

ตารางที่ 4.13 ค่าสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม..... 85



สารบัญภาพ

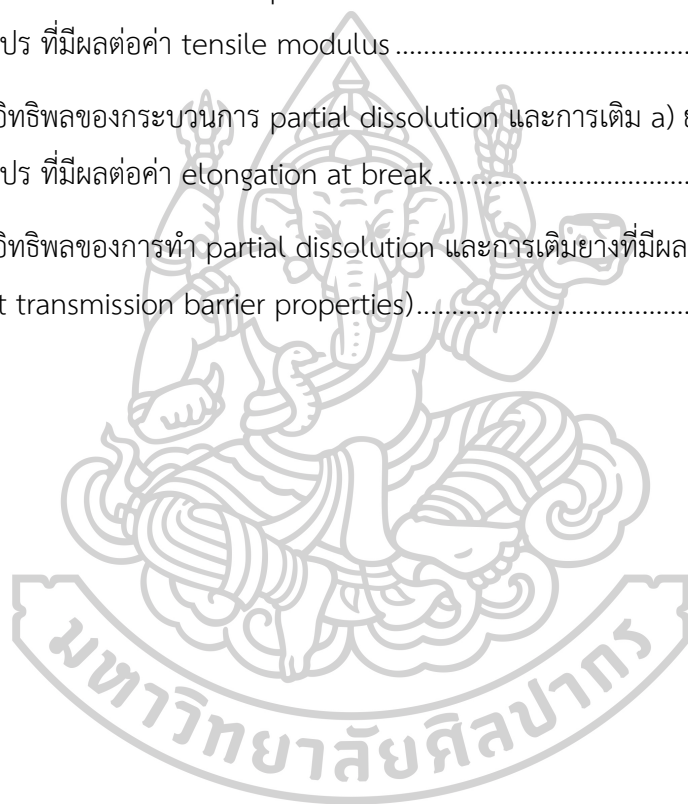
	หน้า
ภาพที่ 2.1 เส้นทางการสังเคราะห์เซลลูโลส	6
ภาพที่ 2.2 หน่วยซ้ำของเซลลูโลส	7
ภาพที่ 2.3 เปรียบเทียบเส้นใย a) เซลลูโลสจากแบคทีเรียและ b) เซลลูโลสจากพืช	7
ภาพที่ 2.4 ตัวอย่างการสร้างเซลลูโลสจากแบคทีเรีย	8
ภาพที่ 2.5 เส้นทางการเกิดเมตาบอไลซึมคาร์บอนของ <i>Acetobacter xylinum</i>	9
ภาพที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ (cis-1,4 polyisoprene)	12
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR)	14
ภาพที่ 2.8 กลไกการเกิดกรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid)	14
ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR)	15
ภาพที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง	16
ภาพที่ 2.11 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน epoxidized natural rubber	16
ภาพที่ 2.12 epoxidized natural rubber ที่ผ่านการตัดแปรร	17
ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของเดกตริน	17
ภาพที่ 2.14 IR spectra ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ ที่เวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง	18
ภาพที่ 2.15 การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เมื่อปริมาณร้อยละโดย โมลของอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น	18
ภาพที่ 2.16 สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (b) หลังทำปฏิกิริยาด้วย $Pb(OAc)_4$ ในยาง ธรรมชาติเหลวที่ pH 5 (c) และที่ pH 11	19
ภาพที่ 2.17 สเปกตรัมของ 1,2 diamine ที่เตรียมได้จาก ENR ทั้ง 3 สูตร	20
ภาพที่ 2.18 1H -NMR spectrum ของ 1,2 diamine	20
ภาพที่ 2.19 FT-IR สเปกตรัมของ (a) ENR, RC และ RC/ENR โดยมีปริมาณ ENR 20 wt% , (b) RC และ RC/ENR-2 และ (c) ENR และ RC/ENR-2	21

ภาพที่ 2.20 FE-SEM ภาพตัดขวางของฟิล์ม RC, RC/ENR-2 และ RC/ENR-4 (a, c และ f) กำลังขยายต่ำ และ (b, d และ g) กำลังขยายสูง (a) RC, (b) RC, (c) RC/ENR-2, (d) RC/ENR-2, (f) RC/ENR-4 และ (g) RC/ENR-4	22
ภาพที่ 2.21 การละลายเซลลูโลสชนิดต่าง ๆ ใน 8% LiCl/DMAc.	24
ภาพที่ 2.22 (a) ภาพภายใต้ crossed polarizer ของ DP (ซ้าย) และ BC (ขวา) ในสารละลายระบบของ DP เป็นระบบ isotropic และของ BC เป็นระบบ anisotropic จึงแสดง birefringence (b) ภาพระดับมาโครของสารละลาย BC ด้วย crossed polarizer	25
ภาพที่ 2.23 กราฟ XRD ของ (a) native BC (b) และเส้นใย regenerated BC	25
ภาพที่ 2.24 รูปแบบ WAXD ของ BC และ RBC fiber	26
ภาพที่ 2.25 ค่าการละลายของเซลลูโลสที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ NaOH ในสารละลาย urea:thiourea อัตราส่วน 8 wt% : 6.5 wt%	27
ภาพที่ 2.26 ความสามารถในการละลายเซลลูโลสของตัวทำละลายที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ	28
ภาพที่ 3.1 เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose: BC).....	32
ภาพที่ 3.2 เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่กระจายตัวในสารละลาย NaOH/urea/thiourea a) อุณหภูมิห้อง b) ผ่านการทำให้เย็นที่อุณหภูมิ -12.6 °C	33
ภาพที่ 3.3 ตัวอย่างชิ้นงาน BC dispersion /modified NR dispersion (ซ้าย) ไม่เติมยางธรรมชาติ ดัดแปร (ขวา) เติมยางธรรมชาติดัดแปร	34
ภาพที่ 3.4 ตัวอย่างชิ้นงาน BC solution/modified NR dispersion (ซ้าย) ไม่เติมยางธรรมชาติ (ขวา) เติมยางธรรมชาติ.....	35
ภาพที่ 3.5 ตัวอย่างชิ้นงาน BC partial dissolution/modified NR dispersion (ซ้าย) ไม่เติมยางธรรมชาติดัดแปร (ขวา) เติมยางธรรมชาติดัดแปร	36
ภาพที่ 3.6 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (Bruker Vertex70).....	36
ภาพที่ 3.7 เครื่อง Nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker 300 Ultrashield) 37	
ภาพที่ 3.8 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD-6100, SHIMADZU, Japan).....	37
ภาพที่ 3.9 เครื่อง Tabletop Microscope รุ่น TM3030 (Hitachi, Japan).....	38
ภาพที่ 3.10 เครื่อง Differential scanning calorimeter	39

ภาพที่ 3.11 Thermogravimetric analyzer	39
ภาพที่ 3.12 ตัวอย่างชิ้นงานสำหรับทดสอบความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile test)	40
ภาพที่ 3.13 เครื่อง Universal Testing Instrument (Instron model 5965)	41
ภาพที่ 4.1 อิทธิพลของระยะเวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียที่มีผลต่อความหนาของเซลลูโลส. 43	
ภาพที่ 4.2 ภาพจำลองอิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นที่มีผลต่อขนาดของก้อนเซลลูโลสจากแบคทีเรีย	44
ภาพที่ 4.3 อิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า tensile strength ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย.....	45
ภาพที่ 4.4 อิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า tensile modulus ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย.....	46
ภาพที่ 4.5 อิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า elongation at break ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย	47
ภาพที่ 4.6 การละลายของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (a) เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (b) เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่กระจายตัวในสารละลาย NaOH/urea/thiourea (c) สารละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (d) ฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียผ่านการคืนรูปด้วยสารละลาย sulfuric acid.....	49
ภาพที่ 4.7 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับ ยางธรรมชาติ (a) BC (b) BC/10%NR, (c) DBC และ DBC/10%NR.....	50
ภาพที่ 4.8 FT-IR spectrum ของ BC, NR, BC/10%NR และ Dissolved BC/10%NR (DBC/10%NR)	51
ภาพที่ 4.9 ผลการทดสอบ XRD เปรียบเทียบฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ละลายและละลายในการเติมยางธรรมชาติในอัตราส่วนต่าง ๆ	52
ภาพที่ 4.10 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อ ค่า tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	54
ภาพที่ 4.11 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อ ค่า tensile modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	55
ภาพที่ 4.12 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อ ค่า elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	56

ภาพที่ 4.13 การเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ dextrin ลงบนสายโซ่ ENR	57
ภาพที่ 4.14 โครงสร้าง ENR-Dextrin.....	58
ภาพที่ 4.15 สเปกตรัมของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin ที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR	59
ภาพที่ 4.16 โครงสร้างของ ENR-Dex ที่ระบุตำแหน่งสัญลักษณ์สอดคล้องกับสเปกตรัม ที่ได้จากเทคนิค ¹ H-NMR	60
ภาพที่ 4.17 สเปกตรัมของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin จากการทดสอบด้วยเทคนิค ¹ H-NMR	61
ภาพที่ 4.18 DSC thermogram ของ Dextrin, NR, ENR และ ENR-Dex	62
ภาพที่ 4.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า T _g กับปริมาณหมู่เอพอกไซด์	63
ภาพที่ 4.20 TGA thermogram ของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin	64
ภาพที่ 4.21 Derivative TGA thermogram ของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin.....	65
ภาพที่ 4.22 สเปกตรัมของ BC, P-BC, BC/10%NR, P-BC/10%NR, BC/10%ENR-Dex และ P-BC/10%ENR-Dex ที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR	68
ภาพที่ 4.23 XRD pattern ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร	70
ภาพที่ 4.24 กราฟ XRD ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution	72
ภาพที่ 4.25 อิทธิพลของการทำ partial dissolution ที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน ของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย.....	73
ภาพที่ 4.26 อิทธิพลของชนิดของยางที่เติมในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน	74
ภาพที่ 4.27 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	75
ภาพที่ 4.28 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย a) ฟิล์ม BC b) ฟิล์ม P-BC..	76
ภาพที่ 4.29 ภาพจำลองอิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และ regeneration ที่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	77

- ภาพที่ 4.30 ภาพจำลองการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างภูมิภาคของ a) เซลลูโลสจาก
 แบริกที่เรียกว่ายางธรรมชาติและ b) เซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร 78
- ภาพที่ 4.31 ตัวอย่างค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม BC, P-
 BC, BC/30%NR, P-BC/30%NR, BC/30%ENR-Dex และ P-BC/30%ENR-Dex..... 80
- ภาพที่ 4.32 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และการเติม a) ยางธรรมชาติ b) ยาง
 ธรรมชาติดัดแปร ที่มีผลต่อค่า tensile strength..... 83
- ภาพที่ 4.33 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และการเติม a) ยางธรรมชาติ b) ยาง
 ธรรมชาติดัดแปร ที่มีผลต่อค่า tensile modulus 83
- ภาพที่ 4.34 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และการเติม a) ยางธรรมชาติ b) ยาง
 ธรรมชาติดัดแปร ที่มีผลต่อค่า elongation at break 84
- ภาพที่ 4.35 อิทธิพลของการทำ partial dissolution และการเติมยางที่มีผลต่อ สมบัติการส่องผ่าน
 ของแสง (light transmission barrier properties)..... 86



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีการใช้งานพลาสติกเป็นจำนวนมาก และการใช้งานพลาสติกก็ยังมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากข้อดีต่าง ๆ ของพลาสติก เช่น ใช้งานง่าย ทนทาน น้ำหนักเบา สามารถกำหนดรูปร่างของวัสดุที่จะนำมาใช้งานได้ แต่พลาสติกส่วนใหญ่มักจะเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ได้มาจากทรัพยากรทางด้านปิโตรเลียม โดยที่ทรัพยากรจากปิโตรเลียมเป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถเกิดขึ้นใหม่ได้ในระยะเวลาอันสั้น ส่งผลให้ราคาของพอลิเมอร์ที่มาจากปิโตรเลียมมีแนวโน้มที่จะมีราคาสูงขึ้น อีกทั้งในกระบวนการผลิตพอลิเมอร์จากแหล่งปิโตรเลียมและพอลิเมอร์ที่ได้มาจากปิโตรเลียมส่วนใหญ่ไม่สามารถย่อยสลายได้ในระยะเวลาอันสั้น ส่งผลทำให้เกิดปัญหาต่อการกำจัดและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นจำนวนมาก ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะหาวัสดุมาทดแทนพอลิเมอร์ที่ได้มาจากปิโตรเลียม ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติหรือสิ่งมีชีวิตเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำมาเป็นวัสดุทดแทน

เซลลูโลสเป็นพอลิเมอร์ทางธรรมชาติชนิดหนึ่งมีอยู่มากในธรรมชาติ ปลูกทดแทนได้ในระยะเวลาอันสั้นและเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เซลลูโลสสามารถพบในพืชเป็นส่วนใหญ่ ทั้งในลำต้น ใบ ราก และผลของพืชบางชนิด แต่ในปัจจุบันเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose; BC) กำลังได้รับความสนใจที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีความเป็นผลึกสูง ซึ่งมีความเป็นผลึกมากกว่า 60% ไม่มีเฮมิเซลลูโลสหรือลิกนินปะปนจึงมีความบริสุทธิ์สูง มีความแข็งแรงเชิงกลสูง (mechanical strength) มีการก่อตัวเป็นร่างแหเซลลูโลสที่มีความละเอียดมากเป็นพิเศษ [1] มีความเป็นรูพรุนสูงและมีโครงสร้างทางเคมีที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง [2] มีผลการวิจัยพบว่าค่า Young's modulus ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีค่าประมาณ 15 GPa (วัดจากเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เป็นแผ่นซีท) ซึ่งเป็นค่าที่สูงมากสำหรับวัสดุฟิล์มพอลิเมอร์ [3, 4]

ถึงแม้เซลลูโลสจากแบคทีเรียจะมีความแข็งแรงที่สูงแต่ยังขาดคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงสมบัติของเซลลูโลสจากแบคทีเรียให้มีความยืดหยุ่นมากขึ้น โดยการนำยางธรรมชาติมาเติมเป็นสารตัวเติมลงในเซลลูโลสจากแบคทีเรีย แต่เนื่องจากยางธรรมชาติมีความเข้ากันได้กับเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ค่อนข้างต่ำ ซึ่งเกิดจากหน่วยซ้ำของโมเลกุลเซลลูโลสจะประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลข้างเคียง ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงและยังทำให้เซลลูโลสจากแบคทีเรียมีความเป็นขี้สูง ส่วนยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขี้ จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงความเป็นขี้ให้กับยางธรรมชาติโดยการดัดแปร

ยางธรรมชาติให้มีขีดด้วยการเปลี่ยนยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR) และทำการกราฟต์เดกตรินลงบนยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (dextrin-grafted epoxidized natural-rubber; ENR-Dex) ให้มีความเป็นขีดเพิ่มขึ้นเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติให้มากขึ้น

โดยในงานวิจัยนี้จะนำเซลลูโลสจากแบคทีเรียมาผสมกับยางธรรมชาติดัดแปรในอัตราส่วนต่าง ๆ และลักษณะการผสม 3 แบบ คือ BC dispersion/modified NR dispersion, BC solution /modified NR dispersion และ BC partial dissolution/modified NR dispersion ซึ่งเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เตรียมได้จะนำมาศึกษาความเข้ากันได้จากโครงสร้างทางเคมี สันฐานวิทยา และสมบัติเชิงกล

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติดัดแปรต่อสันฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีแนวคิดในการปรับปรุงคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นของเซลลูโลสจากแบคทีเรียด้วยยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร เนื่องจากเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีข้อด้อยในเรื่องความยืดหยุ่น แนวทางหนึ่งที่ได้รับการนิยมนำมาใช้ในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับวัสดุพอลิเมอร์ คือ การเติมวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์ (elastomer) เข้าไปผสมกับเซลลูโลสจากแบคทีเรีย เพื่อให้ได้เป็นพอลิเมอร์ผสมจากชีวภาพ (bio-based polymer blend) แต่เนื่องจากยางธรรมชาติมีคุณสมบัติความแข็งแรงต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาในด้านความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการปรับปรุงความเป็นขีดของยางธรรมชาติให้มากขึ้น ก่อนที่จะนำมาผสมกับเซลลูโลสจากแบคทีเรีย อีกทั้งยังสนใจลักษณะการผสมแบบ BC dispersion/modified NR dispersion, BC solution/modified NR dispersion และ BC partial dissolution/modified NR dispersion และปริมาณของยางที่ผลต่อโครงสร้างสันฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของฟิล์ม พอลิเมอร์ผสม

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ต้องการเพิ่มสมบัติความยืดหยุ่นให้กับเซลลูโลสจากแบคทีเรียโดยใช้ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรมาผสม โดยในงานวิจัยจะแบ่งออกเป็น 5 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาการเตรียมเซลลูโลสจากแบคทีเรีย และพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR), X-Ray Diffraction (XRD) และสมบัติเชิงกล

ส่วนที่ 2 เตรียมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร โดยทำการสังเคราะห์ยางธรรมชาติให้กลายเป็นยางธรรมชาติดัดแปรผ่านกระบวนการทางเคมี และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย Fourier transform infrared (FT-IR) และ Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy

ส่วนที่ 3 ศึกษาการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียด้วยตัวทำละลายพร้อมทั้งพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย Fourier transform infrared (FT-IR) และ X-Ray Diffraction (XRD)

ส่วนที่ 4 เตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมในสูตรต่าง ๆ

ส่วนที่ 5 นำชิ้นงานที่เตรียมมาทดสอบสมบัติเชิงกล โครงสร้างทางเคมี และศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 4 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาการเตรียมเซลลูโลสจากแบคทีเรีย และพิสูจน์เอกลักษณ์ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR และ XRD

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์ เซลลูโลสจากแบคทีเรีย โดยการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย *Acetobacter Xylinum* ในอาหารเลี้ยงเชื้อ โดยในการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียจะประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่ 1 หัวเชื้อ *Acetobacter Xylinum* 10% v/v ส่วนที่ 2 อาหารเลี้ยงประกอบด้วย น้ำมะพร้าว, acetic acid 1% v/v, น้ำตาลทราย (sucrose) 5% w/v, ammonium sulfate 0.5% w/v

ขั้นตอนที่ 2 นำเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่สังเคราะห์ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ XRD

ขั้นตอนที่ 3 ละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ด้วยระบบตัวทำละลายที่เหมาะสม

ขั้นตอนที่ 4 นำเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ละลายได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ XRD

ส่วนที่ 2 เตรียมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร โดยทำการสังเคราะห์ยางธรรมชาติ ให้กลายเป็นยางธรรมชาติดัดแปรผ่านกระบวนการทางเคมี และทำการทดสอบด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์ยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) นำยางธรรมชาติที่อยู่ในรูปแบบน้ำยางเหลว (latex) มาปรับความเข้มข้นให้เป็น 30% DRC เติม Igepal CO-890 ปริมาณ 8 phr , formic acid : isoprene unit 0.16:1 โมล, hydrogen peroxide : isoprene unit 1.6:1 โมล ทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด จะได้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ในรูปแบบน้ำยางเหลว (latex)

ขั้นตอนที่ 2 เปลี่ยน ENR ให้เป็นยางธรรมชาติดัดแปร

ขั้นตอนที่ 3 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วย FT-IR และศึกษาปริมาณการเปลี่ยน ENR เป็นยางธรรมชาติดัดแปร ด้วย $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy

ขั้นตอนที่ 4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA

ส่วนที่ 3 เตรียมและขึ้นรูปเป็นชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมในสูตรต่าง ๆ

การขึ้นรูปชิ้นงานแบ่งเป็น 3 ระบบ คือ

ระบบที่ 1 BC dispersion/modified NR dispersion โดยผสมเซลลูโลสกับยางธรรมชาติดัดแปร โดยการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียด้วยเครื่องปั่น จากนั้นเติมยางธรรมชาติดัดแปรในอัตราส่วนต่าง ๆ ขึ้นรูปโดยการหล่อขึ้นรูปในถาด อบให้แห้งและตัดชิ้นงานเพื่อนำไปทดสอบต่อไป

ระบบที่ 2 BC solution/modified NR dispersion โดยผสมเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ละลายแล้วกับยางธรรมชาติดัดแปร โดยนำเซลลูโลสจากแบคทีเรียไปละลายในตัวละลายที่เหมาะสม จากนั้นเติมยางธรรมชาติดัดแปรในอัตราส่วนต่าง ๆ ขึ้นรูปโดยการหล่อขึ้นรูปในถาดและนำไปคั้นรูป (regenerated) ในสารละลายกรดและเตรียมชิ้นงานนำไปทดสอบต่อไป

ระบบที่ 3 BC partial dissolution/modified NR dispersion โดยผสมเซลลูโลสกับยางธรรมชาติดัดแปร โดยการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียด้วยเครื่องปั่น จากนั้นเติมยางธรรมชาติดัดแปรในอัตราส่วนต่าง ๆ ขึ้นรูปโดยการหล่อขึ้นรูปในถาด อบให้แห้งจนน้ำหนักคงที่ จากนั้นนำไปทำการละลายบางส่วน (partial dissolution) ในตัวทำละลายที่เหมาะสมและนำไปคั้นรูป (regenerated) ในสารละลายกรดและเตรียมชิ้นงานนำไปทดสอบต่อไป

* ในการขึ้นรูปโดยการหล่อขึ้นรูป อาจจะมีการกดอัด (compression) อีกครั้ง

ส่วนที่ 4 นำเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกล โครงสร้างทางเคมี และศึกษาโครงสร้างพื้นฐานวิทยา โดยจะทำการทดสอบดังนี้

- ศึกษาสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ได้โดยทดสอบค่า tensile modulus, tensile strength, elongation at break ด้วยเครื่อง universal testing machine
- ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)
- ศึกษาความเป็นผลึกด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD)
- ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง scanning electron microscope (SEM)
- ศึกษาความเป็นขั้วด้วยการวัดมุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle)
- ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA)

1.5.4 วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

1.5.5 จัดทำรายงานผลงานวิจัยและนำเสนอผลงานวิจัย

- การสอบโครงการวิจัยและบทความวิจัยหรือนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการที่มีรายงานการประชุมฉบับเต็ม

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับและการใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ

1.6.1 สามารถเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร

1.6.2 ทราบถึงผลของการเติมยางธรรมชาติดัดแปรต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

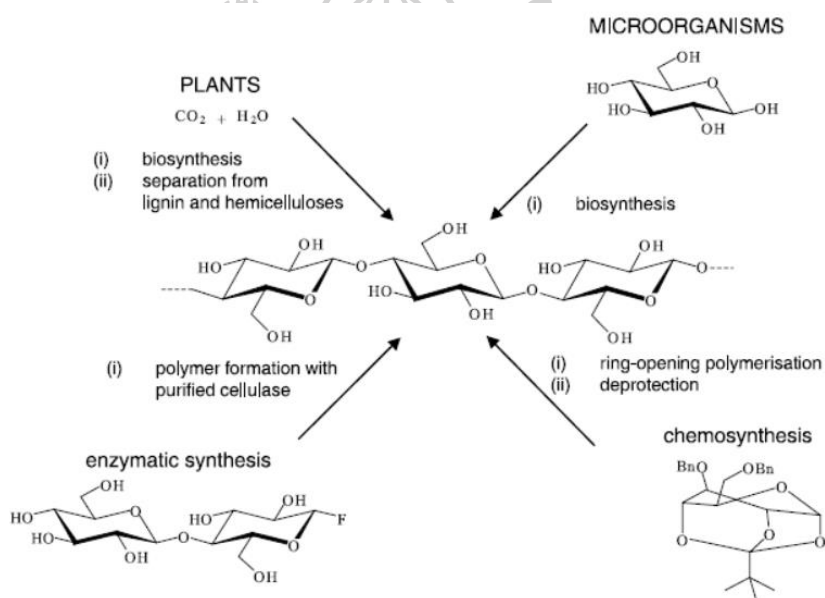
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเซลลูโลส

2.2.1 แหล่งที่มาของเซลลูโลส

โดยทั่วไปเซลลูโลสสามารถพบได้จากการสังเคราะห์ของพืช ซึ่งเซลลูโลสเป็นสารอินทรีย์ชีวภาพที่พบได้มากที่สุดในโลก และยังสามารถสังเคราะห์ได้มาจากหลายแหล่งที่มา เช่น สังเคราะห์มาจากพืช สังเคราะห์มาจากแบคทีเรียสังเคราะห์จากเอนไซม์ และสังเคราะห์จากสารเคมีชนิดอื่นดังภาพที่ 2.1 [1, 5]

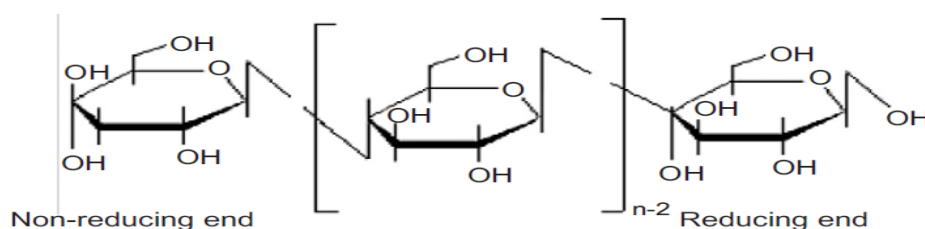


ภาพที่ 2.1 เส้นทางการสังเคราะห์เซลลูโลส [1]

2.2.2 เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose)

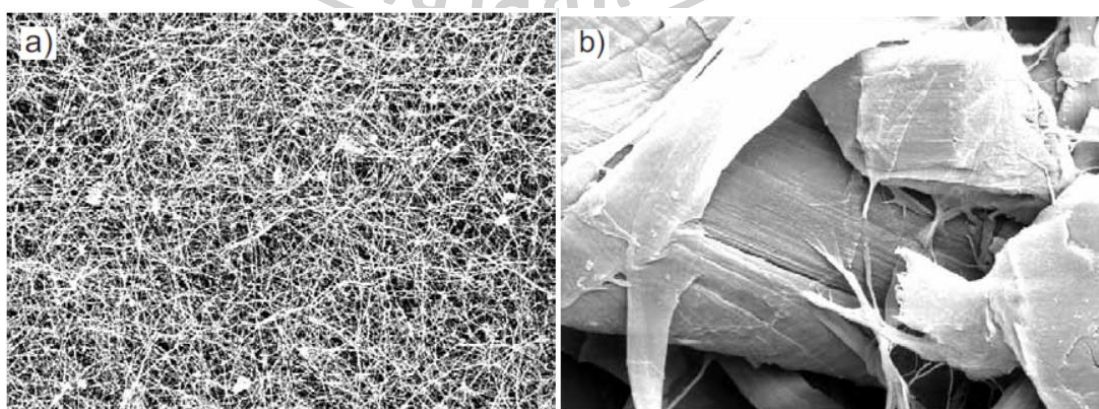
เซลลูโลสสามารถพบได้ในพืชหรือสังเคราะห์ได้โดยจุลินทรีย์ (microorganism) ได้หลายชนิด เช่น สาหร่าย (Vallonia), เห็ดรา (Saprolegnia, Dictyostelium discoideum) และแบคทีเรีย (Acetobacter, Aerobacter, Achromobacter, Agrobacterium, Pseudomonas, Rhizobium, Sarcina, Alcaligenes, Zoogloea) ซึ่งจากในงานวิจัยพบว่าแบคทีเรียมีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์เซลลูโลสมากกว่าจุลินทรีย์ชนิดอื่น [6, 7]

พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากแบคทีเรียเป็นโฮโมพอลิเมอร์ (homopolymer) มีหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยกลูโคส 2 โมเลกุลมีพันธะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไกลโคซิดิก (glycosidic linkage) ที่ตำแหน่ง β -1,4 ดังภาพที่ 2.2



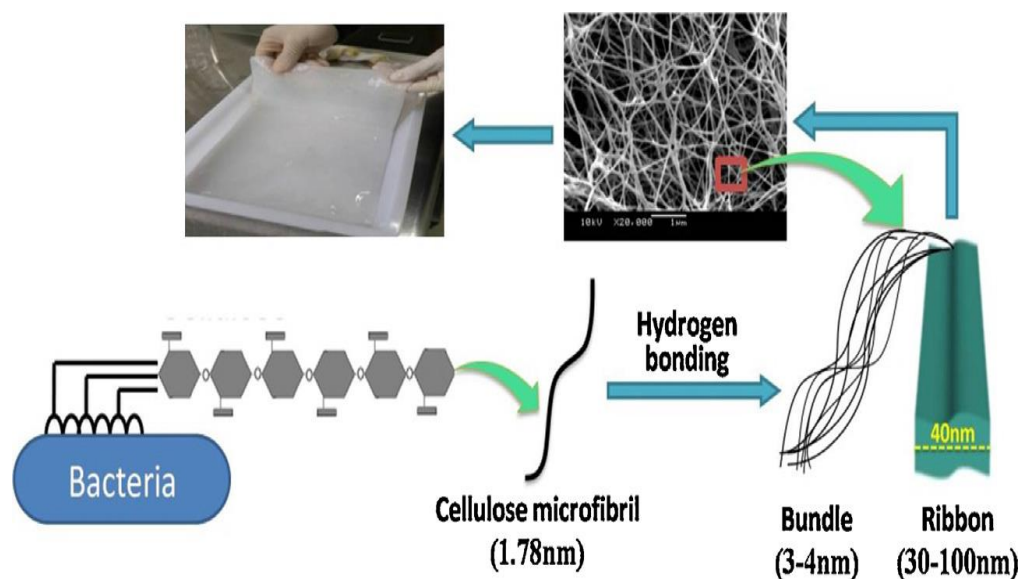
ภาพที่ 2.2 หน่วยซ้ำของเซลลูโลส [8]

โครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะคล้ายกับเซลลูโลสที่มาจากพืช แต่ degree of polymerization ของเซลลูโลสที่มาจากพืชจะมีประมาณ 13,000 - 14,000 ส่วนเซลลูโลสที่มาจากแบคทีเรียมีค่า 2,000 - 6,000 [7, 9] โดยลักษณะเส้นใยของเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับเซลลูโลสจากพืชจะมีลักษณะแตกต่างกัน ซึ่งเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะมีเส้นใยที่มีความละเอียดสูงกว่า [8] จากภาพโครงสร้างสัณฐานวิทยา ดังภาพที่ 2.3 สายโซ่ไกลโคไซด์จะถูกผลิตอยู่ภายในตัวของแบคทีเรียและอัดรีดออกมาจากตัวของแบคทีเรียโดยผ่านรูขี้ผึ้งเล็กๆ ๆ ซึ่งจะมีอยู่บริเวณเซลล์ที่ห่อหุ้มตัวของแบคทีเรียจากนั้นสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการรวมตัวกันอยู่ในรูปของไมโครไฟบริล (microfibril) ซึ่งไมโครไฟบริล (microfibril) ที่ยาวออกไปจะไปรวมกันเป็นกลุ่มอยู่ในรูปของเซลลูโลสริบบอน (cellulose ribbons) จากนั้นริบบอนหลาย ๆ เส้น (ribbon หรือ nanofiber) จะเกิดการโยงใยกันเป็นโครงสร้างร่างแหที่มีช่องว่างระหว่างเส้นใยเป็นจำนวนมาก [10]



ภาพที่ 2.3 เปรียบเทียบเส้นใย a) เซลลูโลสจากแบคทีเรียและ b) เซลลูโลสจากพืช [8]

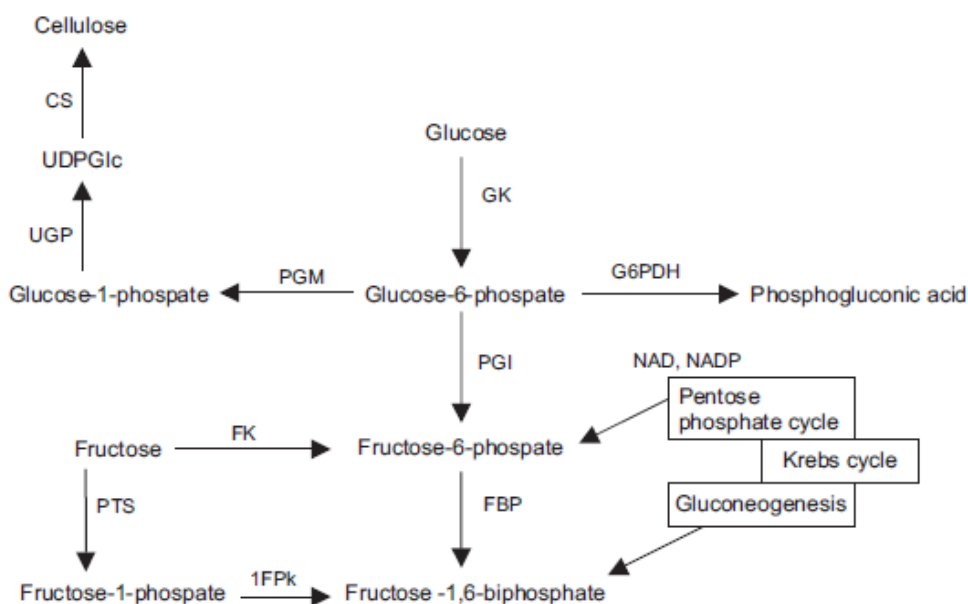
การจัดเรียงของเส้นใยเซลลูโลสแบบสุ่มดังภาพที่ 2.4 มีรูปร่างของรูพรุนที่ไม่คงที่ซึ่งทำให้เซลลูโลสจากแบคทีเรียมีสมบัติที่พิเศษซึ่งประกอบไปด้วย ความแข็งแรงเชิงกลสูง ความเป็นผลึกสูง มีความจุในการดูดซับน้ำได้สูง ความสามารถในการระเหยน้ำออกจากตัวต่ำ สามารถปรับปรุงสมบัติทางเคมีได้กว้าง มีความสามารถในการย่อยสลายทางธรรมชาติ มีความเข้ากันได้กับชีวภาพ และสามารถขึ้นรูปเป็นโครงสร้างสามมิติได้ในระหว่างการสังเคราะห์ [11]



ภาพที่ 2.4 ตัวอย่างการสร้างเซลลูโลสจากแบคทีเรีย [11]

2.2.3 แหล่งที่มาของเซลลูโลส

เซลลูโลสจากแบคทีเรียเกิดจากกระบวนการเมตาบอลิซึมของแบคทีเรียซึ่งจะมีอยู่หลายชนิดด้วยกัน แต่สำหรับแบคทีเรียที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์เซลลูโลสนั้นคือ *Acetobacter xylinum* ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่ต้องการออกซิเจนในการเจริญเติบโต (aerobic) สามารถสร้างเซลลูโลสออกมานอกเซลล์ได้นอกจากนี้ยังเจริญได้ดีในอาหารที่มีแหล่งของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น เอทานอลและกลูโคส เป็นต้น และยังต้องมีสารอาหารเสริมเป็นองค์ประกอบย่อยอยู่ด้วย เพื่อให้มีการสร้างเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เช่น แหล่งไนโตรเจน วิตามินและกรดอะมิโน เป็นต้น โดยสภาวะที่สามารถเจริญเติบโตได้ดีอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25 - 30 °C และมีค่าความเป็นกรดต่างที่เหมาะสมกับการเจริญเติบโตอยู่ระหว่าง 5.4 - 6.3 [10] *Acetobacter xylinum* มีความสามารถในการใช้แหล่งคาร์บอนที่หลากหลายชนิด กระบวนการที่เกี่ยวข้องกับเมตาบอลิซึมคาร์โบไฮเดรตของ *Acetobacter xylinum* มีด้วยกัน 2 วัฏจักร คือ 1.วัฏจักร Pentose Phosphate สำหรับการออกซิเดชันคาร์โบไฮเดรต 2.วัฏจักรเครปส์ (Krep's cycle) สำหรับการออกซิเดชันกรดสารอินทรีย์และสารที่เกี่ยวข้องดังภาพที่ 2.5 [8]



ภาพที่ 2.5 เส้นทางการเกิดเมตาบอลิซึมคาร์บอนของ *Acetobacter xylinum* [8]

การสังเคราะห์เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เรี่ยนั้นเกิดขึ้นใน cytoplasmic membrane ซึ่งเกิดผ่านกระบวนการหลายขั้นตอนโดยอาศัยเอนไซม์หลายชนิดที่อยู่ภายในแบคทีเรีย ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย โดยกระบวนการสร้างสาย 1,4- β -glucan จะมีเอนไซม์ cellulose synthase ทำหน้าที่กระตุ้นการสังเคราะห์เซลลูโลส ซึ่งการเชื่อมต่อหน่วยกลูโคสให้กลายเป็นสาย 1,4- β -glucan จะใช้ uridine diphosphoglucose (UDPG) ร่วมกับการทำงานของเอนไซม์ 1,4- β -glucosyltransferase โดย uridine diphosphoglucose (UDPG) เป็นสารตัวกลางโดยมี glucose-1-phosphate เป็นสารเริ่มต้น ผ่านกระบวนการที่อาศัยเอนไซม์ UDP-glucose pyrophosphorylase ซึ่งเอนไซม์ดังกล่าวสามารถทำงานได้โดยไม่ได้รับผลกระทบจากความเข้มข้นของกลูโคสหรือฟรุคโตสที่มีอยู่ในอาหารเลี้ยงเชื้อ ส่วนการทำงานของเอนไซม์ 1,4- β -glucosyltransferase จะเกาะติดอยู่ที่เยื่อหุ้มเซลล์ โดยมี c-di-GMP ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการสังเคราะห์ (key regulatory element) ซึ่งการจับระหว่าง c-di-GMP และเอนไซม์ 1,4- β -glucosyltransferase จะจับกันในทิศทางผันกลับ ซึ่งหากไม่มี c-di-GMP เข้ามาช่วยจับกับเอนไซม์การทำงานของเอนไซม์ดังกล่าวจะไม่เกิดขึ้น ซึ่ง c-di-GMP สังเคราะห์โดยเอนไซม์ diguanylate cyclase โดยใช้ guanosine triphosphate เป็นแม่แบบและใช้ GTP 2 โมเลกุลผ่านตัวกลาง pppGpG [3, 8]

ตารางที่ 2.1 แหล่งคาร์บอน สายพันธุ์ และอาหารเลี้ยงเชื้อที่มีผลต่อเซลล์ูโลสจากแบคทีเรีย [10]

Microorganism	Carbon source	Supplementary materials	Culture time (days)	Yield (g/l)	Cultivation mode	References
<i>Gluconacetobacter xylinus</i> , <i>Trichoderma reesei</i>	Glucose	Fiber sludge	14	6.23	Static	Cavka et al. (2013)
<i>Gluconacetobacter xylinus</i>	Glucose	Cellulosic fabrics	14	10.80	-	Feng et al. (2012)
<i>Gluconacetobacter medellensis</i>	Glucose	None	14	4.50	-	Castro et al. (2012)
<i>Glucon acetobacter hansenii</i> PJK (KCTC 10505 BP)	Glucose	Glucuronic acid oligomers	10	7.4	-	Ha et al. (2011)
<i>G. xylinus</i> (PTCC, 1734)	Glucose	Date syrup	14	40.35	-	Moosavi-Nasab and Yousefi (2011)
<i>Gluconacetobacter Persimmonis</i> (GH-2)	Glucose	Fructose, beef extract	14	5.14	-	Hungund and Gupta (2010)
<i>Gluconacetobacter xylinus</i> strain (ATCC 53524)	Sucrose	None	4	3.83	-	Mikkelsen et al. (2009)
<i>Glucon acetobacter hansenii</i> PJK (KCTC 10505 BP)	Waste from beer culture	None	14	8.6	-	Ha et al. (2008)
<i>Glucon acetobacter xylinus</i> strain (K3)	Mannitol	Green tea	7	3.34	-	Nguyen et al. (2008)
<i>Gluconacetobacter xylinus</i> (IFO 13773)	Sugar cane molasses	None	7	5.76	-	Keshk and Sameshima (2006)
<i>Acetobacter xylinum</i> (ATCC 700178)	CSL-Fru	Carboxymethylcellulose	5	13.00	Agitated	Cheng et al. (2011)
<i>Acetobacter xylinum</i>	CSL-Fru	Sodium alginate, agar, carboxymethylcellulose.	5	7.05	-	Cheng et al. (2009)
<i>Gluconacetobacter</i> sp. (RKY5)	Glycerol	None	6	5.63	-	Kim et al. (2006)
<i>A. xylinum</i> (BPR2001)	Molasses	None	3	7.80	-	Bae and Shoda (2004).
<i>A. xylinum</i> (BPR2001)	Fructose	Agar/Oxygen	3	14.10	-	Bae et al. (2004).
<i>Glucon acetobacter hansenii</i> PJK (KCTC 10505 BP)	Glucose	Ethanol	3	2.50	-	Park et al. (2003)

การเจริญเติบโตของแบคทีเรียเพื่อสร้างเส้นใยเซลล์ูโลส สามารถเติบโตได้ในอาหารเลี้ยงเชื้อหรือตัวกลางที่แตกต่างกัน อีกทั้งสายพันธุ์ของแบคทีเรีย แหล่งคาร์บอนที่แบคทีเรียได้รับยังส่งผลต่อเส้นใยเซลล์ูโลส ระยะเวลาในการสร้างเส้นใยเซลล์ูโลสและปริมาณเซลล์ูโลสที่ได้ดังตารางที่ 2.1 ในการสังเคราะห์เซลล์ูโลสจากแบคทีเรานั้นแบคทีเรียต้องการสารอาหารที่จำเป็นใน

การสังเคราะห์ เช่น คาร์บอน, ไนโตรเจน, ฟอสฟอรัส, ซัลเฟอร์, โพแทสเซียม และแมกนีเซียม โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์เซลล์ูโลสจากแบคทีเรียโดยใช้น้ำมะพร้าวเป็นแหล่งคาร์บอนและมีแหล่งอาหารเสริมอื่น ๆ เช่น กรดอะซิติก และแอมโมเนียมซัลเฟต โดยหน้าที่ของสารแต่ละชนิด ประกอบด้วย

น้ำมะพร้าว ทำหน้าที่เป็นแหล่งให้คาร์บอนและสารอาหารต่าง ๆ ที่จำเป็นต่อกระบวนการเมตาบอลิซึมของแบคทีเรียซึ่งจะทำให้เกิดการสร้างเซลล์ูโลสโดยมีสารอาหารดังตารางที่ 2.2 ส่วนใหญ่นิยมใช้กลูโคสและซูโครสเนื่องจากได้ปริมาณเซลล์ูโลสที่ค่อนข้างสูงจากการทดลองพบว่าแบคทีเรียจะเปลี่ยนกลูโคสให้เป็นกรด (gluconic acid) ซึ่งจะทำให้ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายมีค่าต่ำลง ซึ่งถ้าใส่กลูโคสในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ค่าความเป็นกรดต่างมีค่าต่ำมากจนแบคทีเรียไม่สามารถสร้างเซลล์ูโลสได้จึงทำให้มีผลผลิตที่น้อย

น้ำตาลทราย (sucrose) ทำหน้าที่เป็นแหล่งให้คาร์บอนเช่นเดียวกับน้ำมะพร้าวซึ่งสาเหตุที่ต้องใส่น้ำตาลทรายเพื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนในอาหารให้เหมาะสมกับการเลี้ยงเชื้อ

เนื่องจากคาร์บอนเป็นแหล่งอาหารที่สำคัญต่อการสร้างเซลลูโลส ดังนั้นถ้ามีคาร์บอนในปริมาณที่น้อยเกินไปก็จะทำให้แบคทีเรียสร้างเซลลูโลสได้น้อยลง

แอมโมเนียมซัลเฟต ทำหน้าที่เป็นแหล่งให้ไนโตรเจน ซึ่งโดยปกติแล้วแหล่งไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบหลักของโปรตีน แต่เนื่องจากน้ำมะพร้าวแก่นั้นมีปริมาณโปรตีนประมาณ 0.1% จึงทำให้ต้องใช้แอมโมเนียมซัลเฟตเพื่อเพิ่มปริมาณไนโตรเจนให้เหมาะสมกับกระบวนการสร้างเซลลูโลสของเชื้อแบคทีเรีย

กรดอะซิติก ทำหน้าที่เป็นแหล่งคาร์บอนเพิ่มเติม ซึ่งช่วยกระตุ้นกระบวนการเมตาบอลิซึมบางส่วนของแบคทีเรียอีกทั้งยังเป็นตัวปรับสภาพค่าความเป็นกรดต่างของอาหารเลี้ยงเชื้อให้เหมาะสมด้วย

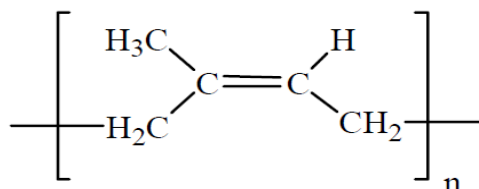
ตารางที่ 2.2 สารอาหารต่าง ๆ ในน้ำมะพร้าว

	Mature Coconut Water	Tender Coconut Water
Total solids%	5.4	6.5
Reducing sugars%	0.2	4.4
Minerals%	0.5	0.6
Protein%	0.1	0.01
Fat%	0.1	0.01
Acidity mg%	60	120
pH	5.2	4.5
Potassium mg%	247	290
Sodium mg%	48	42
Calcium mg%	40	44
Magnesium mg%	15	10
Phosphorous mg%	6.3	9.2
Iron mg%	79	106
Copper mg%	26	26

2.2 ยางธรรมชาติ (Natural rubber: NR)

ยางธรรมชาติหรือยางพาราส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ *Hevea Braziliensis* ซึ่งมีต้นกำเนิดจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ น้ำยางสดที่กรีตได้จากต้นยางมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น และมีเนื้อยางแห้ง (dry rubber content; DRC) ประมาณ 30% (โดยน้ำหนัก) แขนงลอยอยู่ในน้ำ มีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 0.975 - 0.980 g/ml มีค่าความเป็น

กรดต่างประมาณ 6.5 - 7.0 ความหนืดของยางมีค่าประมาณ 12.15 cP ปริมาณของยางแห้งจะขึ้นอยู่กับชนิดของพันธุ์ยาง อายุต้นยาง และฤดูกาลในการกรีดยาง [12, 13]



ภาพที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ (cis-1,4 polyisoprene) [12]

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-Polyisoprene กล่าวคือในโมเลกุลของยาง 1 โมเลกุล จะประกอบด้วยหน่วยซ้ำเป็น Isoprene (C_5H_8) โดยที่ n มีค่าตั้งแต่ 15 - 20,000 โดยที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติประมาณ 20,000 - 400,000 [14] มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วประมาณ $-72\text{ }^\circ\text{C}$ มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.93 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ $20\text{ }^\circ\text{C}$ เนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน คลอโรฟอร์ม เป็นต้น โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) ยางสามารถเกิดผลึกได้ โดยการเกิดผลึกเกิดเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) ประมาณ $-26\text{ }^\circ\text{C}$ จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นยางก็จะอ่อนลง และกลับสู่สภาพเดิม ในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือยางจะมีความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความต้านทานต่อการขีดสี (abrasion resistance) สูง ซึ่งในหนึ่งหน่วยของไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และมีหมู่แอลฟาเมทิลีน (α - methylene) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาควบคู่ด้วยกำมะถัน อย่างไรก็ตามพันธะคู่ในโครงสร้างยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ได้อีก เช่น ออกซิเจนหรือโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพหรือสามารถปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติเป็นยางชนิดอื่นที่มีคุณสมบัติที่ดีมากขึ้น [12, 13]

น้ำยางธรรมชาติเป็นสารไม่บริสุทธิ์เมื่อกรีดยางจากต้นยางจะมีปริมาณของเนื้อยางแห้งอยู่ระหว่าง 25-45% สารที่เป็นของแข็งทั้งหมดระหว่าง 27-48% และส่วนประกอบอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.3 น้ำยางสดหลังกรีดยางจากต้นคงสภาพเป็นน้ำยางอยู่ได้เพียงระยะเวลาสั้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ผิวของอนุภาคยางและการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของแบคทีเรียที่ใช้สารอาหารในน้ำยาง ทำให้อนุภาคยางรวมตัวเป็นก้อน เน่าเสียและมีกลิ่นเหม็น การผลิตน้ำยางข้นจึงต้องใช้สาร

รักษาสภาพทั้งในส่วนของน้ำยางสดก่อนการแปรรูปและน้ำยางชั้นหลังการแปรรูป [12] จึงต้องทำการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพของน้ำยาง ซึ่งสารที่มักนำมาใช้คือแอมโมเนีย

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ [13]

ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์ (โดยน้ำหนัก)
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด (Total Solid Content, TSC)	27-48
เนื้อยางแห้ง 25-45 (Dry Rubber Content, DRC)	25-45
สารจำพวกโปรตีน	1-1.5
สารจำพวกเรซิน	1-1.25
ซีเถ้า	สูงถึง 1
น้ำตาล	1
ปริมาณน้ำโดยรวม	100

ในระหว่างการทำปฏิกิริยาของยางจำเป็นจะต้องให้ยางอยู่ในรูปของเหลวเพื่อสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึงแต่ในระหว่างการทำปฏิกิริยาอาจจะต้องมีการให้ความร้อนแก่ยาง ซึ่งจะส่งผลให้แอมโมเนียที่ช่วยเสถียรโมเลกุลยางไม่ให้นำมาเกาะตัวรวมกันนั้นระเหยออกไป ผลที่ตามมาคืออนุภาคยางเกิดการจับตัวกันออกมาเป็นก้อน ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาของยางจึงจำเป็นต้องใช้สารเสถียรอนุภาคยางที่มีจุดหลอมเหลวที่ค่อนข้างสูง ซึ่งสารที่มักนำมาใช้เป็นตัวเสถียรอนุภาคยางไม่ให้เกิดการเกาะตัวรวมกันคือสารลดแรงตึงผิว [15] ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิว เช่น Igepal CO 890 โดยสารลดแรงตึงผิวเหล่านี้จะไปทำให้วิภาคสองวิภาคที่ต่างกันมารวมตัวกันได้ เช่น น้ำและน้ำมันไม่ละลายซึ่งกันและกันเพราะมีคุณสมบัติที่ต่างกันโดยที่น้ำเป็นสารประกอบที่มีขั้ว ส่วนน้ำมันเป็นสารประกอบที่ไม่มีขั้ว เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเข้าไปเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้สองวิภาคมารวมกันเป็นวิภาคเดียวกัน และทำให้เกิดการกระจายตัวเช่นเดียวกับวิภาคของน้ำกับวิภาคของอนุภาค [12, 16]

2.3 การตัดแปรงยางธรรมชาติ

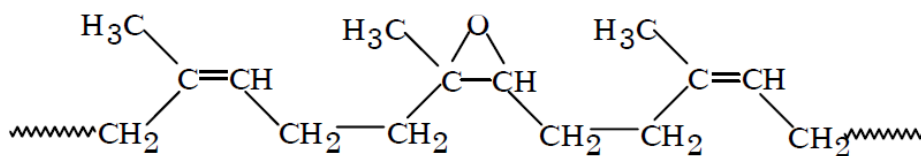
โดยธรรมชาติของยางแล้ว ยางธรรมชาติทั้งในยางธรรมชาติแบบแห้ง หรือยางธรรมชาติแบบเหลว (latex) มีข้อเสีย เช่น ความทนต่อการเสื่อมสภาพของยางเนื่องจากความร้อน การเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน และแสงแดด อีกทั้งยังไม่ทนต่อตัวทำละลายพวกที่ไม่ขั้ว [17, 18] โดยมีงานวิจัยเพื่อปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติให้มีความเป็นขั้วเพิ่มมากขึ้น และเพิ่มประสิทธิภาพของยางให้เหมาะสมกับการใช้งานเป็นวัสดุชนิดใหม่ซึ่งสามารถทำได้ทั้งในรูปของน้ำยาง

เหลวและยางแห้ง โดยสามารถแบ่งประเภทของการตัดแปรรูปทางเคมีของยางธรรมชาติได้ 3 ประเภทหลัก [19] คือ

- การตัดแปรรูปโครงสร้างทางเคมีโดยไม่เพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่
- การเพิ่มกลุ่มอะตอมผ่านปฏิกิริยาบริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง
- การกราฟต์พอลิเมอร์ลงบนสายโซ่โมเลกุลยาง

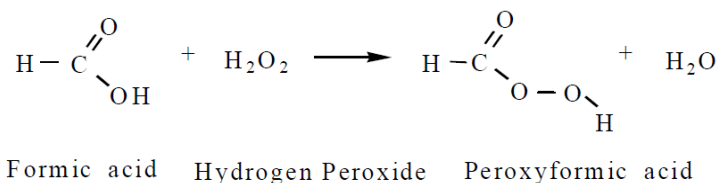
2.3.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR)

การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน เริ่มครั้งแรกในปี 1922 แต่ยังไม่เป็นที่นิยม ซึ่งในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถเตรียมได้หลายวิธี แต่จะเน้นศึกษาในการเตรียมปฏิกิริยาในสถานะน้ำยาง ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นยางที่ได้จากการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติตรงบริเวณพันธะคู่ เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์โดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) [15, 19] โดยมีระดับของการเกิดอีพอกซิเดชันตั้งแต่ 10-50% ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้จึงมีความเป็นขี้ผึ้งสูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไป ยางจึงทนต่อความร้อนและน้ำมันได้ดีขึ้น โดยยางที่มีอีพอกซิเดชันสูงถึง 50% จะมีความเป็นขี้ผึ้งเทียบเท่ากับยาง acrylonitrile butadiene rubber (NBR) ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ (acrylonitrile) ปานกลาง [12, 17] ในการเปลี่ยนยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะใช้สารประเภทกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid)



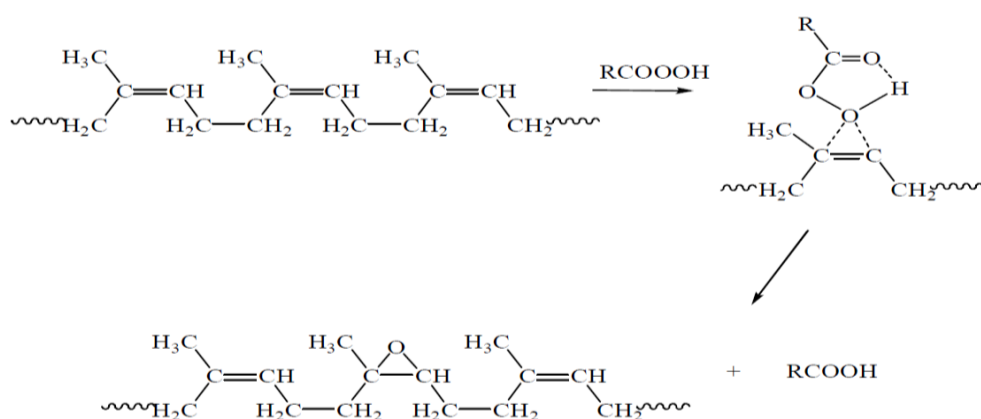
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR) [12]

โดยเตรียมสารละลายกรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid) ใช้สารละลายกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นกรดฟอร์มิกเปอร์ออกซีและน้ำ จากนั้นกรดที่ได้จะสามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วในโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว ดังแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 กลไกการเกิดกรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid) [14]

การเติมสารละลายกรดเปอร์มิกเปอร์ออกซีในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ซึ่งจะต้องมีการควบคุมสภาวะในการทำปฏิกิริยาให้คงที่ โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่ 60 – 70 °C เกิดเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติ โดยกลไกปฏิกิริยาเริ่มจากออกซิเจนของเปอร์ออกไซด์เข้าไปจับตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้เกิดสถานะทรานซิชันไบไซคลิก (bicyclic transition state) หลังจากนั้นเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้โมเลกุลที่มีหมู่อีพอกซีและได้กรดเปอร์มิกกลับคืนมาจากปฏิกิริยาการเกิดอีพอกซิเดชัน ดังกลไกของปฏิกิริยาในภาพที่ 2.9 [17, 18]



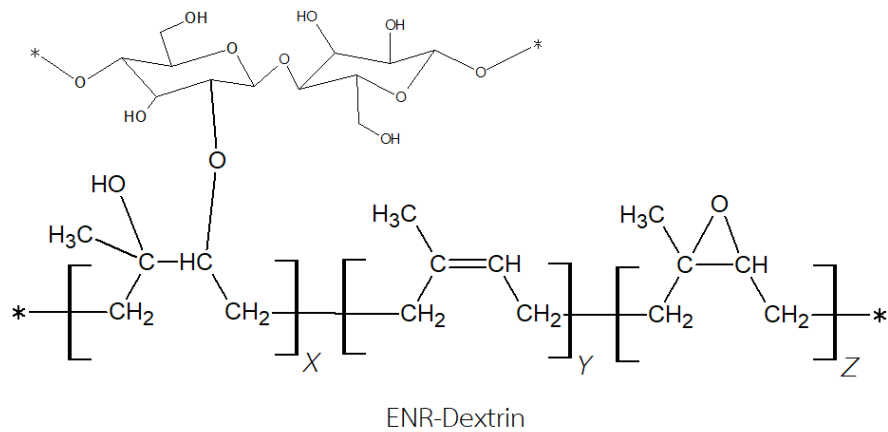
ภาพที่ 2.9 กลไกการเกิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR) [14]

ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยสารละลายกรดเปอร์มิก อัตราในการเกิดปฏิกิริยาควรจะเกิดช้าและไม่ควรใช้ความเข้มข้นของกรดสูงเกินไป อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไม่ควรสูงเกิน 70 °C ซึ่งผลของการตัดแปรรูปโครงสร้างอีพอกซิเดชันมีการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

- จากการตัดแปรรูปโครงสร้างจะทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สูงกว่ายางธรรมชาติ โดยการเกิดหมู่อีพอกซีที่เพิ่มขึ้นทุก ๆ 1% โมลบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ จะทำให้ T_g เพิ่มขึ้น 0.93 °C

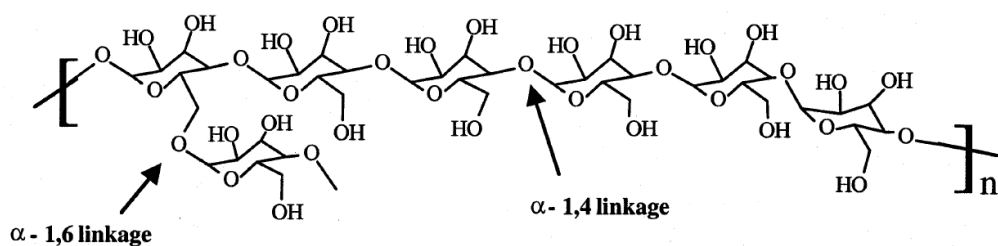
- สมบัติการทนทานต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติอีพอกไซด์พบว่าดีกว่ายางธรรมชาติเนื่องจากมีความเป็นขั้วมากขึ้น จึงทนต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว

นอกจากนี้ระหว่างกระบวนการอีพอกซิเดชันจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ต่าง ๆ เช่น อุณหภูมิ ชนิดของรีเอเจนต์ และความเข้มข้นของกรดซึ่งจะทำให้เกิดเตตระไฮโดรฟิวแรน หมู่ไฮดรอกซิล เอสเทอร์ คาร์บอนิลและหมู่อีเธอร์



ภาพที่ 2.12 epoxidized natural rubber ที่ผ่านการดัดแปร

การเปลี่ยน ENR ให้กลายเป็น Dextrin-grafted-ENR โดยเดกตริน (dextrin) คือแป้งที่ถูกไฮโดรไลซิสด้วยเอนไซม์ จึงสามารถจัดว่าเป็นคาร์โบไฮเดรตชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างโดยทั่วไปเหมือนแป้งแต่โมเลกุลจะมีขนาดและความซับซ้อนน้อยกว่า โดยทั่วไประดับการไฮโดรไลซิสซึ่งใช้ในการจัดประเภทของเดกตริน [24] โดยใช้ค่า Dextrose equivalence (DE) โดยจะวัดด้วยวิธีการไตเตรตและวัดการลดลงของน้ำตาล เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเดกโตส (dextrose) กล่าวคือถ้าค่า DE มาก แสดงว่าแป้งเกิดการ depolymerization ได้มาก นั่นทำให้สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลของสารซึ่งเดกโตสจะมีค่า DE เท่ากับ 100 ในขณะที่ Maltodextrin จะเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่า DE ต่ำกว่า 20 เดกตรินที่มีค่า DE เท่ากัน ไม่จำเป็นต้องมีลักษณะหรือคุณสมบัติเหมือนกัน [25]

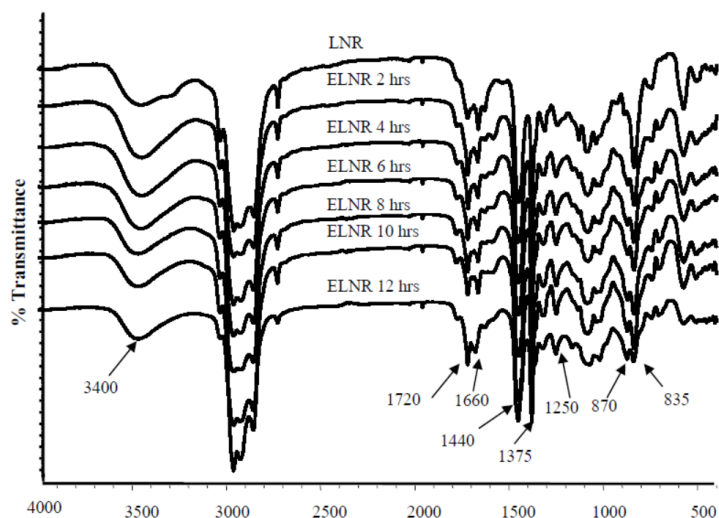


ภาพที่ 2.13 โครงสร้างของเดกตริน [26]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

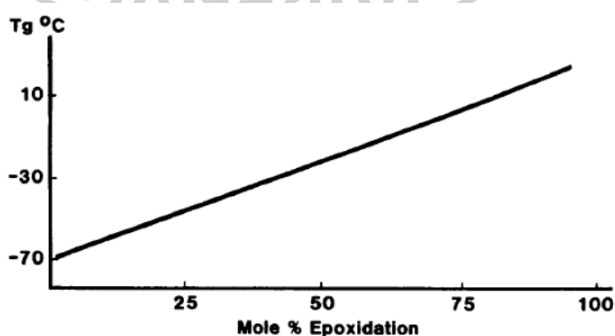
จากงานวิจัยของ กรรณิการ์ ขวัญมิ่ง [14] ได้ทำการศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลว อีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว โดยทำการศึกษาระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา จากสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ hydrogen peroxide และ formic acid พบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

นานขึ้นทำให้ได้ร้อยละโดยโมลของอีพอกไซด์เพิ่มขึ้นจากผลการทดสอบ FT-IR ดังภาพที่ 2.14 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 12 ชั่วโมงได้ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์เท่ากับ 28



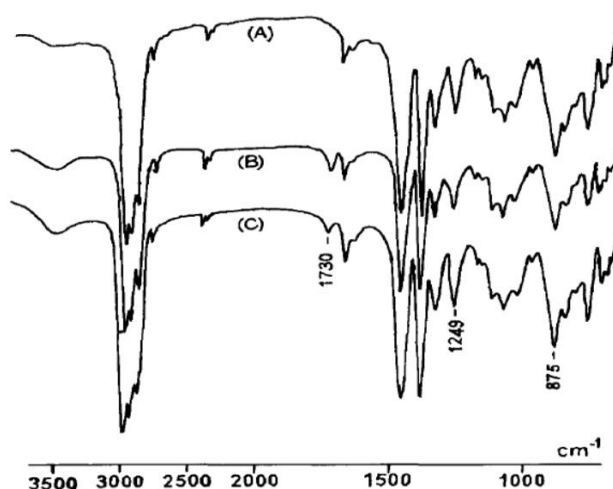
ภาพที่ 2.14 IR spectra ยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์ ที่เวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง [14]

จากงานวิจัยของ I.R. Gelling [20] ได้ศึกษาคุณสมบัติของ ENR ที่มีปริมาณของอีพอกไซด์ร้อยละ 25 และ 50 พบว่ามีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความสามารถในการเกิดผลึกภายใต้สภาวะที่ดึงยืด อุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สมบัติการละลาย สมบัติการยึดติด สมบัติทนต่อน้ำมันเพิ่มขึ้น ลดการซึมผ่านของก๊าซและมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ที่มีซ้ำมากขึ้น



ภาพที่ 2.15 การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เมื่อปริมาณร้อยละโดยโมลของอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น [20]

จากงานวิจัยของ Seng-Neon Gan และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ให้กลายเป็นหมู่ไดออลในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR) ทั้งยี่ห้อที่อยู่ในสถานะน้ำยางเหลวหรืออย่างก้อน พบว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ละลายในโทลูอีนทำปฏิกิริยากับเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF), กรดอะซิติกและน้ำกลั่น ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สามารถยืนยันผลโครงสร้างทางเคมีได้จากการทดสอบ FT-IR ดังภาพที่ 2.16 ซึ่งสามารถสังเกตเห็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความยาวคลื่นประมาณ 3400 cm^{-1} กำหนดให้เป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH stretching)

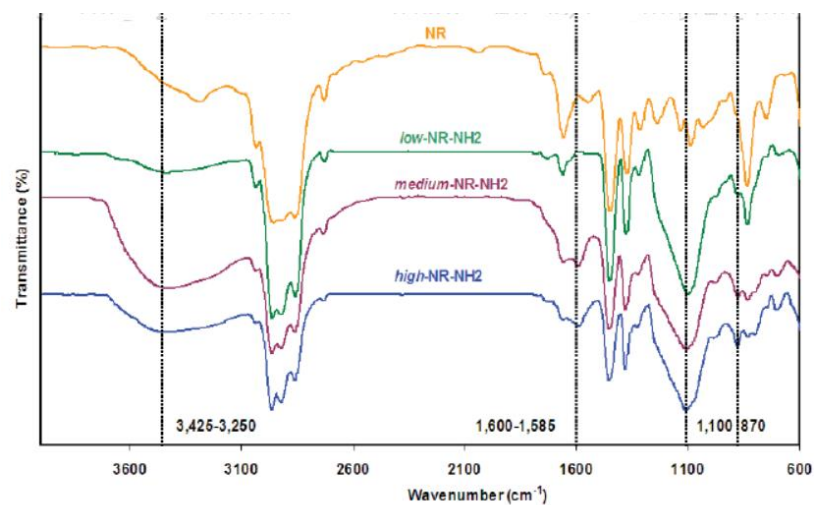


ภาพที่ 2.16 สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (b) หลังทำปฏิกิริยากับ $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ ในยางธรรมชาติเหลวที่ pH 5 (c) และที่ pH 11 [23]

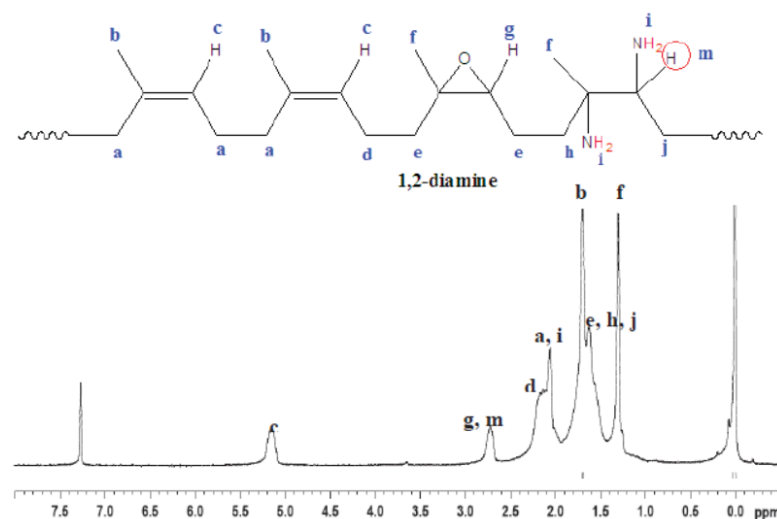
จากผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นหมู่ไดออลได้ถึง 23 % โดยโมล ซึ่งมีประสิทธิภาพในการเปิดวงแหวน ENR ให้เป็นไดออลมากกว่าการทำปฏิกิริยาในรูปแบบของน้ำยางเหลวที่เกิดในสถานะที่เป็นกรดหรือเบสส่งผลทำให้ hydroxylated natural rubber (NR-OH) มีความเป็นขี้เพิ่มมากขึ้น

จากงานวิจัยของ นิภาวรรณ พรหมจรรย์ [27] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติดัดแปรจากยางธรรมชาติผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน และทำการกราฟต์ด้วยเดกตรินซึ่งเป็นอนุพันธ์ของแป้ง ซึ่งคาดว่าสามารถปรับปรุงความเป็นขี้ของยางธรรมชาติได้ โดยงานวิจัยดังกล่าว ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ อ้างอิงมาจากงานวิจัยของ Shivani และคณะ [28] ซึ่งได้ทำการศึกษาดัชนีปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการเปิดวงอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยความว่องไวในการทำปฏิกิริยา คือ $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} >> \text{LiClO}_4$

จากงานวิจัยของ เพ็ญศรี อนุรักษ์ [16] ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีคุณสมบัติปรับเปลี่ยนตามอุณหภูมิจากยางธรรมชาติ ซึ่งส่วนหนึ่งของงานวิจัยได้ศึกษาการเปลี่ยนยางธรรมชาติเหลวให้เป็นยางธรรมชาติดัดแปรที่มีหมู่อะมิโนอยู่ 2 หมู่ จากผลการทำปฏิกิริยาจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ให้เป็นยางธรรมชาติดัดแปร ด้วยแอมโมเนียไฮดรอกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ซิลิกา ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 วัน พบว่าสามารถเปลี่ยนยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เป็นยางธรรมชาติดัดแปรได้ จากผลการทดสอบ FT-IR ดังภาพที่ 2.17 และทำการยืนยันผลด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังภาพที่ 2.18

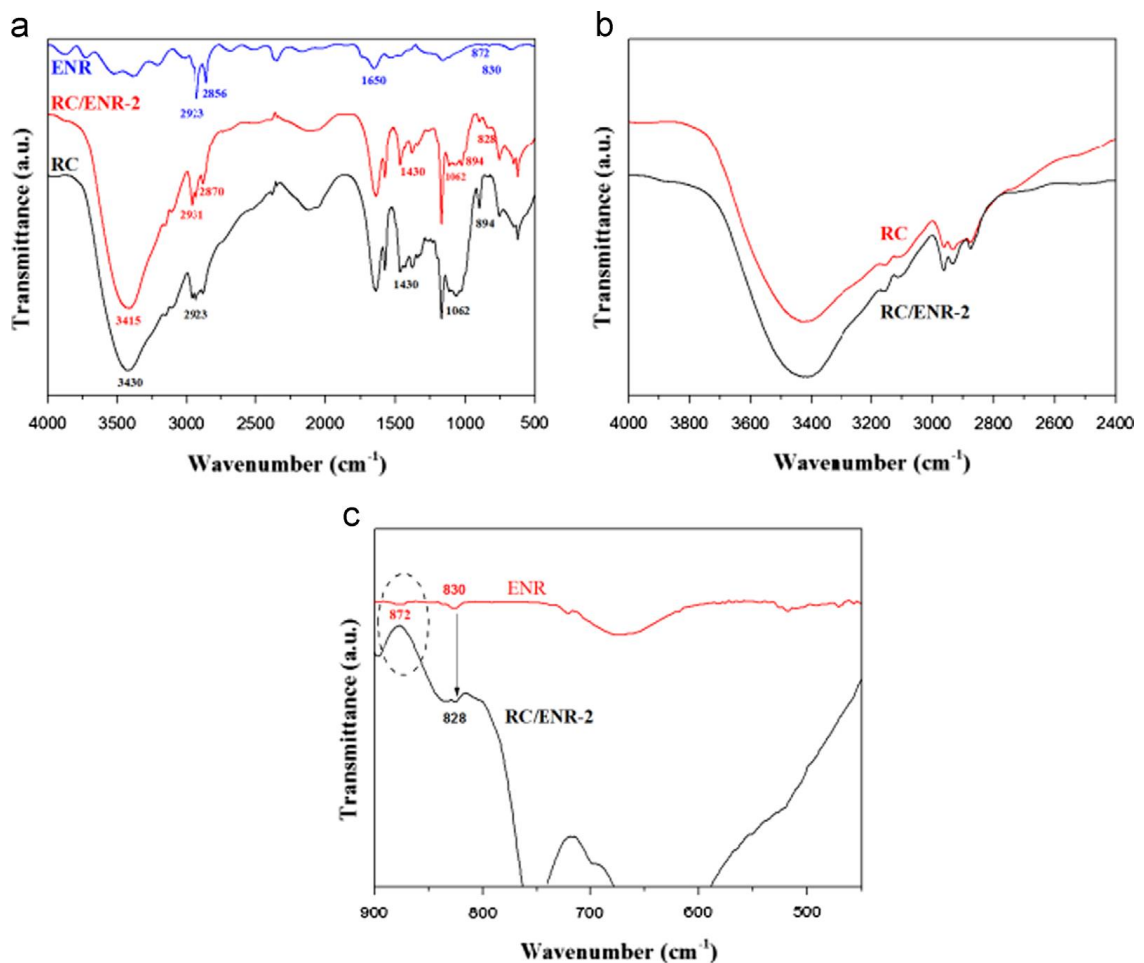


ภาพที่ 2.17 สเปกตรัมของ 1,2 diamine ที่เตรียมได้จาก ENR ทั้ง 3 สูตร [16]



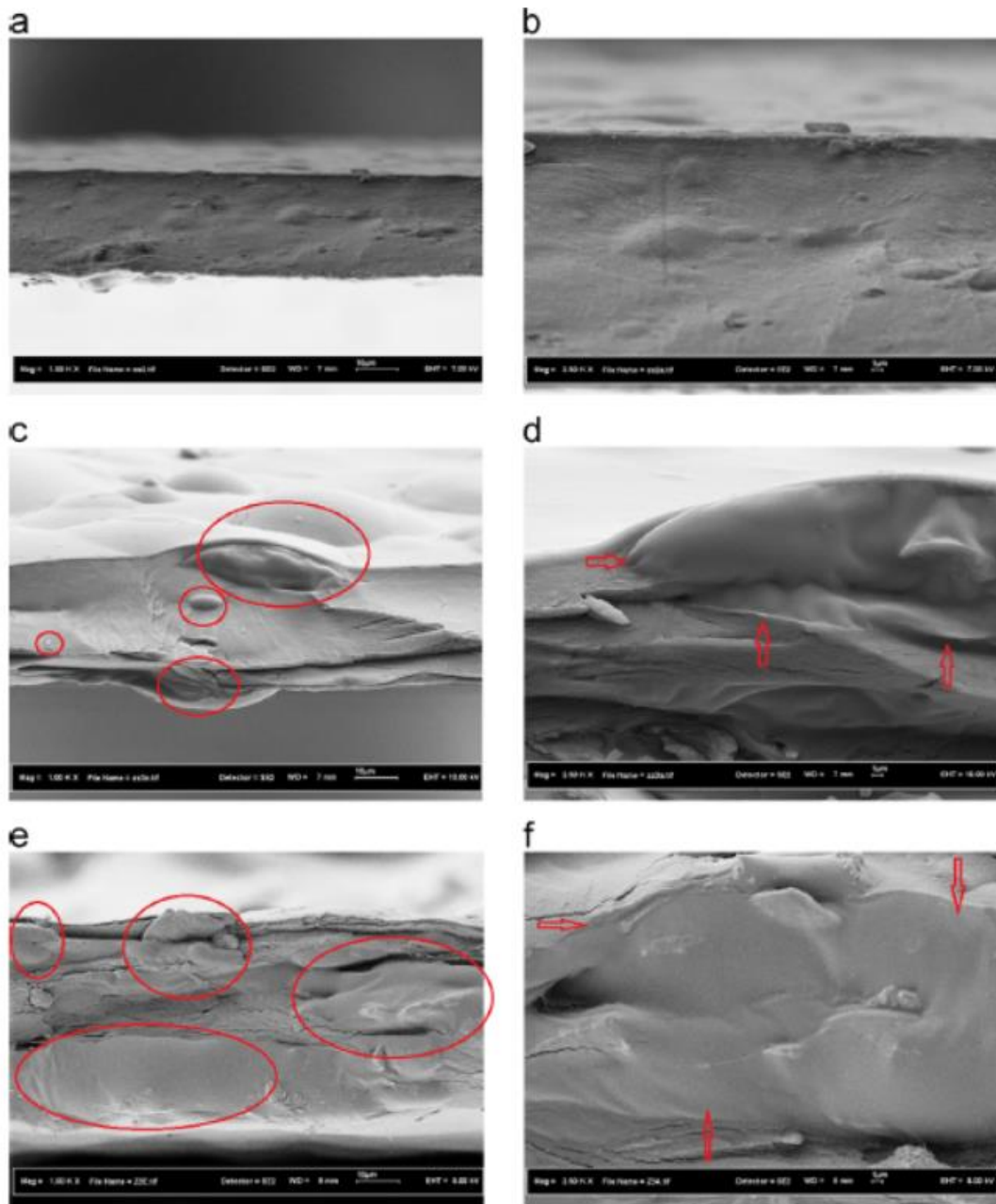
ภาพที่ 2.18 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ 1,2 diamine [16]

จากงานวิจัยของ Mohammad Soheilmoghaddam และคณะ [29] ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มผสมระหว่าง regenerated cellulose กับ ENR-50 โดยใช้ ionic liquid คือ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) เป็นตัวทำละลายไมโครเซลลูโลส (microcrystalline cellulose) จากนั้นขึ้นรูปด้วยวิธี solution casting และทำกลับคืนรูป (regenerated) ด้วยกรด จากผลการทดสอบ FT-IR ของฟิล์ม regenerated cellulose กับ ENR-50 พบว่ามีการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไฮดรอกซิลในภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 FT-IR สเปกตรัมของ (a) ENR, RC และ RC/ENR โดยมีปริมาณ ENR 20 wt% ,
(b) RC และ RC/ENR-2 และ (c) ENR และ RC/ENR-2 [29]

ปริมาณผลึกของฟิล์มที่เตรียมได้จะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ ENR 50 เพิ่มมากขึ้นจากการทดสอบ X-ray diffraction (XRD) และจากผล FE-SEM พบว่า ENR สามารถกระจายตัวในเซลลูโลสได้เป็นเนื้อเดียวกันในภาพที่ 2.20 และมีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้น คือ elongation at break เพิ่มขึ้น 39% ในการเติม ENR 20 wt% ดังตารางที่ 2.4



ภาพที่ 2.20 FE-SEM ภาพตัดขวางของฟิล์ม RC, RC/ENR-2 และ RC/ENR-4 (a, c และ f) กำลังขยายต่ำ และ (b, d และ g) กำลังขยายสูง (a) RC, (b) RC, (c) RC/ENR-2, (d) RC/ENR-2, (e) RC/ENR-4 และ (g) RC/ENR-4 [29]

ตารางที่ 2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม RC/ENR [29]

Samples	Mechanical properties					
	Dry			Wet		
	Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
RC	2.80 ± 0.75	47.9 ± 1.13	5.1 ± 1.28	2.75 ± 0.60	49.1 ± 0.80	6.3 ± 0.70
RC/ENR-1	2.68 ± 0.45	36.1 ± 0.95	5.9 ± 1.26	2.30 ± 0.33	39.6 ± 1.33	9.7 ± 0.55
RC/ENR-2	2.72 ± 0.35	43.4 ± 0.93	7.1 ± 0.56	2.49 ± 0.45	45.1 ± 0.70	12.9 ± 1.00
RC/ENR-3	2.46 ± 0.68	19.2 ± 0.75	6.9 ± 0.72	2.01 ± 0.75	19.8 ± 0.73	7.7 ± 1.28
RC/ENR-4	2.24 ± 1.20	18.7 ± 1.12	5.7 ± 1.00	2.00 ± 1.22	17.9 ± 1.10	6.4 ± 1.26

จากงานวิจัยของ Vivian C. R. Schmidt และคณะ [30] ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์ม Starch acetate ที่มีการเติมเซลลูโลสจากแบคทีเรียเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลและสมบัติการป้องกัน (barrier properties) จากผลทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า เมื่อเพิ่มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย 2, 3 และ 7 เท่า จะทำให้ค่า stress at break เพิ่มขึ้น 2, 3 และ 11 เท่า ตามลำดับ โดยค่า Young's modulus เป็นผลเช่นกัน ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ผลของค่า tensile strength, elongation at break และ Young's modulus สำหรับฟิล์มที่เตรียมด้วยแป้งกับเซลลูโลสจากแบคทีเรีย [30]

Concentration of the (g/100g starch acetate)	Tensile Strength, TS (MPa)	Elongation at break, ϵ (%)	Young's modulus (MPa/%)
0 (control)	2.13±0.29 ^a	140.52±22.17 ^a	0.53±0.14 ^a
2.5	4.88±0.74 ^b	42.13±0.92 ^b	1.68±0.33 ^b
7.5	6.54±0.90 ^c	15.89±1.22 ^c	2.21±0.43 ^c
12.5	14.90±0.50 ^d	4.05±0.40 ^d	6.20±0.50 ^d

^{a,b,c,d} Values with the same letter at the same column are not different statistically ($p < 0.05$).

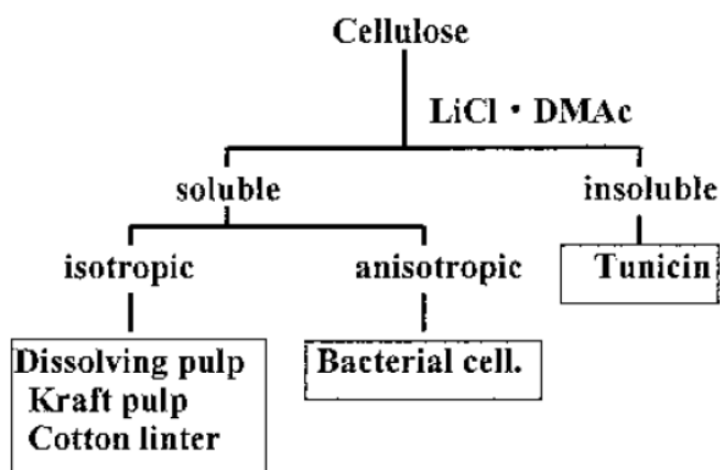
จากงานวิจัยของ B. LASZKIEWICZ [31] ได้ศึกษาการละลายของเซลลูโลสจากแบคทีเรียภายใต้สภาวะที่เป็นเบสและเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากต้นสน โดยการละลายจะใช้ NaOH 8.5% และ urea 1% ภายใต้อุณหภูมิ -5 °C พบว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะสามารถละลายได้มากขึ้น เมื่อเติม urea ลงในระบบ ดังตารางที่ 2.6 ซึ่งจากผลการทดสอบ XRD พบว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียสามารถละลายได้ในปริมาณที่มากกว่าเซลลูโลสจากต้นสน โดยที่ degree of polymerization ต่ำกว่า 560

ตารางที่ 2.6 ค่าการละลายของเซลลูโลสจากแบคทีเรียและเซลลูโลสจากต้นสน [31]

Cellulose	Polymerization Degree			Fraction of Dissolved Cellulose (%)
	Initial Cellulose	Indissoluble Fraction of Cellulose	Dissolved Fraction of Cellulose	
Bacterial A	680	760	390	20.4
Bacterial B	679	734	388	17.8
Bacterial B ^a	679	859	561	48.6
Spruce	634	682	307	19.9
Spruce	640	675	362	25.8

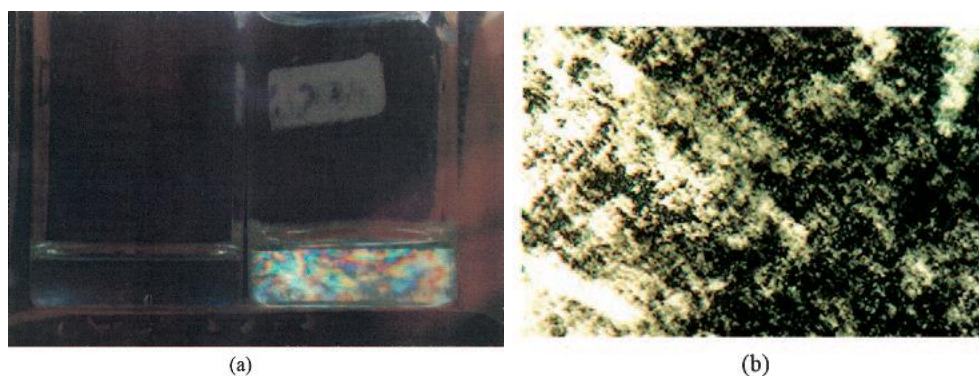
^a Cellulose was treated in an aqueous 8.5% Na OH solution with a 1% urea content.

จากงานวิจัยของ Takayoshi Matsumoto และคณะ [32] ได้ศึกษาสมบัติการละลายของเซลลูโลสที่มีแหล่งที่มาแตกต่างกัน คือ ต้นจาว (Plup; DP) ต้นฝ้าย (Cotton; CC) แบคทีเรีย (*Acetobacter xylinum*; BC) และสัตว์ โดยใช้สารละลาย LiCl/DMAc



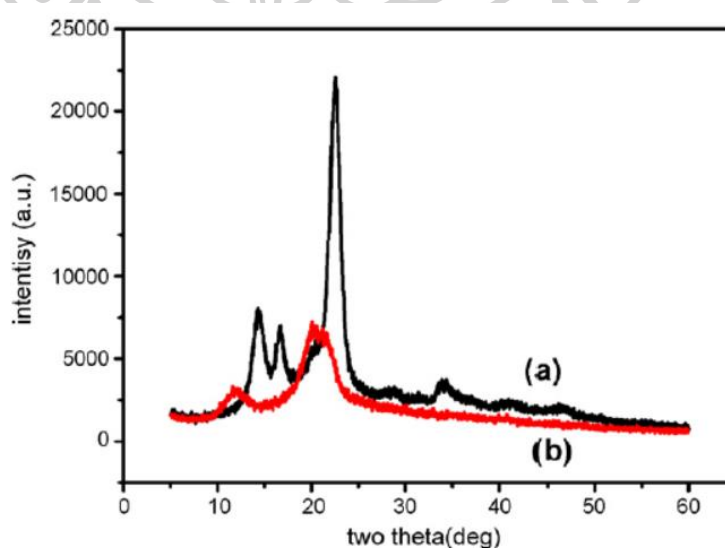
ภาพที่ 2.21 การละลายเซลลูโลสชนิดต่าง ๆ ใน 8% LiCl/DMAc. [32]

จากผลการทดลองพบว่าเซลลูโลสจากต้นฝ้าย ต้นจาวและแบคทีเรียสามารถละลายได้ ซึ่งเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะละลายในรูปแบบ liquid crystalline solution ที่มีความเข้มข้นสูง และเซลลูโลสจากสัตว์ไม่สามารถละลายได้จากภาพที่ 2.21 และลักษณะโมเลกุลของ DP และ CC แสดงพฤติกรรมของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่น ส่วน BC จะเป็นโมเลกุลคล้ายแท่ง (rod like) ในสารละลาย 8% LiCl/DMAc ดังภาพที่ 2.22



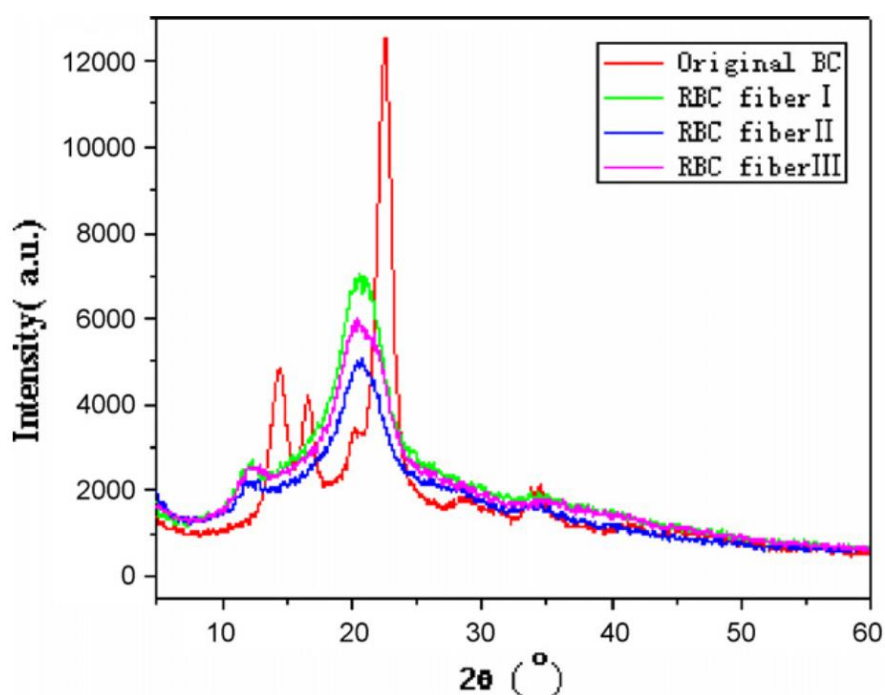
ภาพที่ 2.22 (a) ภาพภายใต้ crossed polarizer ของ DP (ซ้าย) และ BC (ขวา) ในสารละลาย ระบบของ DP เป็นระบบ isotropic และของ BC เป็นระบบ anisotropic จึงแสดง birefringence (b) ภาพระดับมาโครของสารละลาย BC ด้วย crossed polarizer [32]

จากงานวิจัยของ Qiuying Gao และคณะ [33] ได้ศึกษาการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ด้วย N-methylmorpholine-N-oxide monohydrate (NMMO·H₂O) จากนั้นทำการคืนรูป (regenerated) เซลลูโลสจากแบคทีเรียให้อยู่ในรูปของเส้นใย เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ โดยที่ NMMO เป็นตัวทำละลายที่ไม่เป็นพิษและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จากผลการทดลอง พบว่าลักษณะของเส้นใยมีรูปร่างกลมขนาดเท่ากันตามแนวยาว และจากผลการทดสอบ XRD ในภาพที่ 2.23 พบว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการละลายปริมาณของผลึกต่ำ และขนาดของผลึก เล็กเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ยังไม่ถูกละลาย แต่มีเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่า เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ถูกละลาย



ภาพที่ 2.23 กราฟ XRD ของ (a) native BC (b) และเส้นใย regenerated BC [33]

จากงานวิจัยของ Xinkun Lu และคณะ [34] ได้ศึกษาการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียในสารละลาย zinc chloride โดยใช้ zinc chloride aqueous solution ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 5.5 wt% จากนั้นทำการคืนรูปเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (regenerate BC) จะได้ regenerated bacteria cellulose (RBC) เพื่อใช้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของ RBC จากผลการทดสอบพฤติกรรมกการไหล พบว่าสารละลาย BC แสดงพฤติกรรมแบบ shear thinning



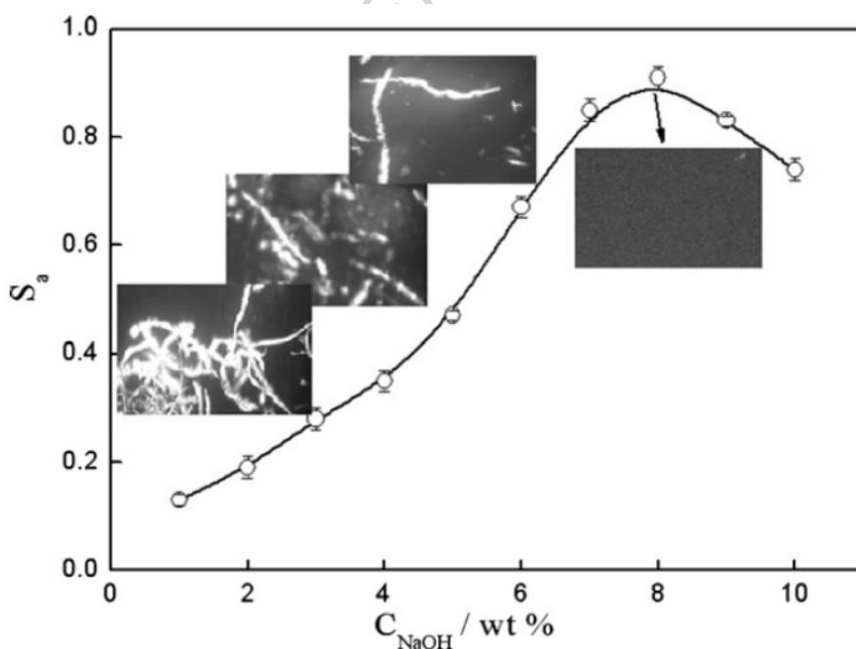
ภาพที่ 2.24 รูปแบบ WAXD ของ BC และ RBC fiber [34]

จากผลของ XRD ในภาพที่ 2.24 รูปแบบผลึกของ RBC เปลี่ยนจาก cellulose type I ไปเป็น cellulose type II และปริมาณผลึกต่ำกว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ยังไม่ละลาย ดังตารางที่ 2.7 และจากการทดสอบสมบัติเชิงกล tensile strength มีค่า 0.66–0.83 cN/dtex และ extension at break มีค่า 1.95–3.66%

ตารางที่ 2.7 พารามิเตอร์ผลึกของ BC และ RBC [34]

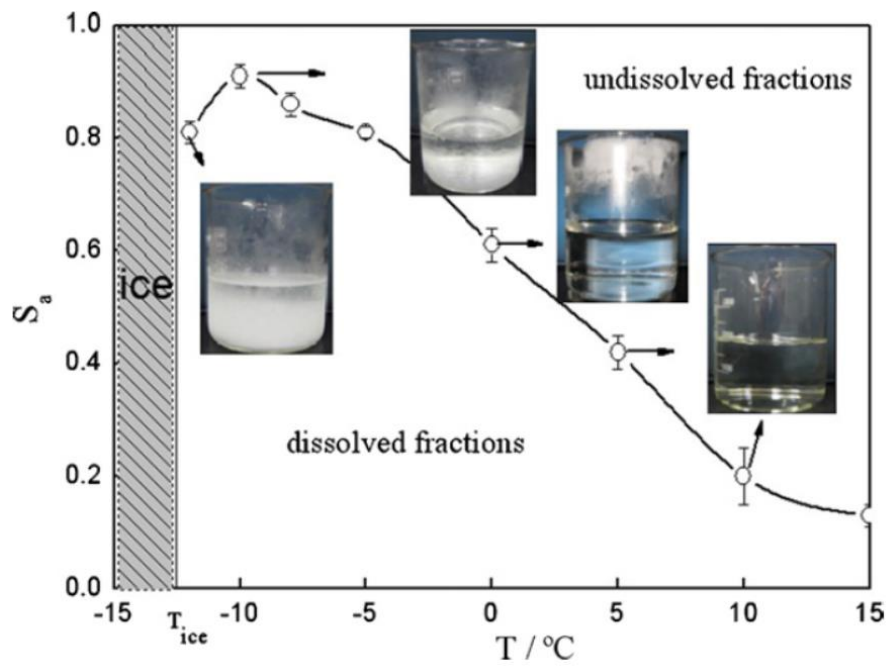
Sample	Bragg peak I (°) (101)	Bragg peak II (°) 101	Bragg peak III (°) (002)	Xc (%)	Crystal form
BC	14.460	16.620	22.560	73.17	Cellulose I
RBC fiber I	12.261	20.700	-	45.08	Cellulose II
RBC fiber II	12.685	20.702	-	40.52	Cellulose II
RBC fiber III	12.418	20.541	-	42.06	Cellulose II

จากงานวิจัยของ Shuai Zhang และคณะ [35] ศึกษาพฤติกรรมการละลายและความสามารถในการละลายเซลลูโลส (cotton linter) ด้วยตัวทำละลาย 3 องค์ประกอบ คือ NaOH/urea/thiourea และทำการเปรียบเทียบการละลายด้วยตัวทำละลายระบบ 2 องค์ประกอบ คือ NaOH/thiourea และ NaOH/urea จากผลการทดลองพบว่าการละลายด้วยตัวทำละลายระบบ 3 องค์ประกอบ NaOH/urea/thiourea ในอัตราส่วน 8:8:6.5 ที่อุณหภูมิ $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถละลายได้ดีกว่าระบบอื่น ๆ เมื่อศึกษาความเข้มข้นของ NaOH ที่มีผลต่อความสามารถในการละลายของเซลลูโลสพบว่าเมื่อความเข้มข้นของ NaOH เพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายจะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจนถึง 7% และเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ 8% มีค่าการละลายที่ 91% ดังภาพที่ 2.24



ภาพที่ 2.25 ค่าการละลายของเซลลูโลสที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ NaOH ในสารละลาย urea:thiourea อัตราส่วน 8 wt% : 6.5 wt% [35]

จากการศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อพฤติกรรมการละลายของเซลลูโลสจากภาพที่ 2.25 พบว่าเมื่ออุณหภูมิของตัวทำละลายลดลง ความสามารถในการละลายของเซลลูโลสจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นจนถึงประมาณ $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเมื่ออุณหภูมิของตัวทำละลายลดลงต่ำกว่า $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่าความสามารถในการละลายจะลดลงและเริ่มมีน้ำแข็งเกิดขึ้นในระบบ ดังนั้นอุณหภูมิของตัวทำละลายที่เหมาะสมไม่ควรเกิน $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$



ภาพที่ 2.26 ความสามารถในการละลายเซลล์โลสของตัวทำละลายที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ [35]



บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia natural rubber latex : 60% DRC)
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide : QREC, analytical reagent, 30%)
3. ซิงก์เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต (zinc(II) perchlorate hexahydrate : ALDRICH Chemical)
4. คลอโรฟอร์ม (chloroform : Reagent chemical industry, commercial grade)
5. หัวเชื้อวุ้นมะพร้าว Acetobacter xylinum (bacterial cellulose : Institute of Food Research and Product Development, Kasetsart University, Thailand)
6. น้ำมะพร้าว (coconut water : บริษัทวางคณา เกิดไพโรบลูย์, นครปฐม, ประเทศไทย)
7. กรดฟอร์มิก (formic acid : MERCK, analytical reagent, 90%)
8. กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid : MERCK, analytical reagent, 97%)
9. Igepal CO-890 : Radia Inc.
10. โทลูอีน (toluene : Reagent chemical industry, commercial grade)
11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide : MERCK)
12. แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide : MERCK)
13. แอมโมเนียมซัลเฟต (ammonium sulfate : MERCK)
14. ซูโครส (sucrose : MERCK)
15. กรดอะซิติก (acetic acid : MERCK, analytical reagent, 98%)
16. ไทโอยูเรีย (thiourea : MERCK)
17. ยูเรีย (urea : MERCK)
18. เดกตริน (dextrin from maize starch (dextrin 18) : TATE & LYLE)

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ขวดก้นกลม (1-necked round bottom flask)
2. ขวดก้นกลมสามคอ (3-necked round bottom flask)
3. ข้อต่อสามทาง (3-ways valve)
4. ปีกเกอร์ (beaker)
5. ขาตั้งและคีมหนีบ (clamp/clamp holder)
6. อุปกรณ์ควบแน่น (condenser)

7. ขวดรูปชมพู่ (conical flask)
8. กระบอกตวง (cylinder)
9. หลอดหยด (dropper)
10. อุปกรณ์ระเหย (evaporator)
11. คีมหนีบ (forcep)
12. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)
13. ปิเปต (pipette)
14. อ่างน้ำมัน (oil bath)
15. อ่างน้ำ (water bath)
16. ช้อนตักสาร (spatula)
17. เทอร์มิเตอร์ (thermometer)
18. ขวดแก้วขนาดเล็ก (vial tube)
19. ขวดปริมาตร (volumetric flask)
20. แท่งแก้วคน (stirring rod)
21. เครื่องแก้วหยดแบบปรับความดัน (pressure-equalizing dropping funnel)
22. เครื่องวัดค่า pH (pH meter)
23. ภาตกระຈกสำหรับหล่อขึ้นรูป (template glass)

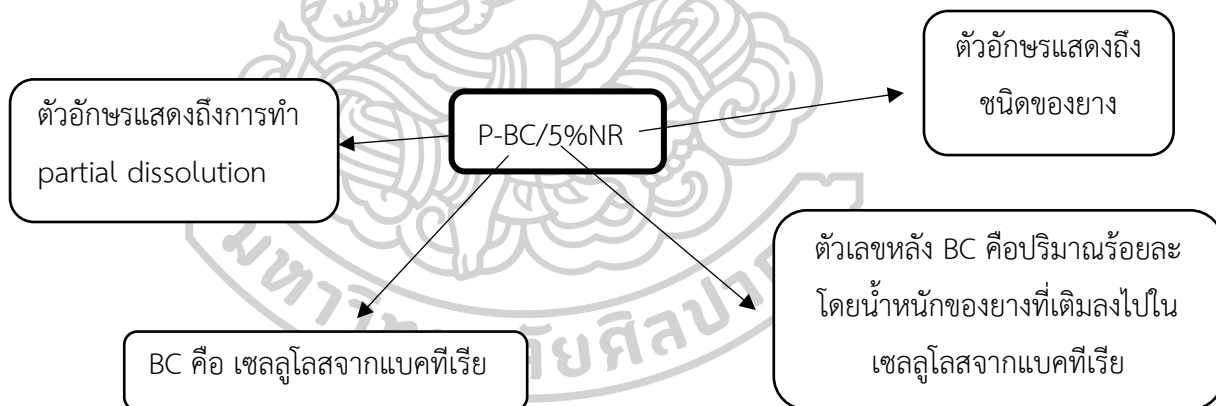
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (hotplate stirrer)
2. อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
3. เครื่องทำความเย็น (water bath : AT110, Heto Lab Equipment)
4. เครื่องโฮโมจีไนส์ (homogenizer : IKA T25 digital, ULTRA TURRAK)
5. เครื่องกวนสาร (mechanical stirrer : IKA RW20 digital)
6. เครื่องอบสุญญากาศ (vacuum oven : EYELA, VOS – 301SD)
7. เครื่องอบลมร้อน (hot air oven : BINDER)
8. เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression molding : LABTECH Engineering LP-S-50, Thailand)
9. Chamber ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ด้วยเกลือ magnesium nitrate ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
10. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge : HETTICH, UNIVERSAL 320/320 R)
11. เครื่อง Universal testing instrument (Instron model 5965)

12. เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (Bruker Optik GmbH :Vertex70, Germany)
13. เครื่อง Proton nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker : 300 Ultrasheid, Germany)
14. เครื่อง X-ray diffractometer (XRD-6100, SHIMADZU, Japan)
15. เครื่องปั่น (VITRA-MIX CROP Co., Ltd., VITRA-PREP 3, USA)
16. เครื่องตัดด้วยเลเซอร์ (Laser cutter : Laser Engraving Cutting Machine, 6040N)
17. เครื่อง Tabletop Microscope (HITACHI : TM3030, Japan)
18. เครื่อง Scanning electron microscope (TESCAN MIRA3, Czech)

3.4 ดัชนีอักษรย่อ

การเตรียมชิ้นงานฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร เนื่องจากการปรับเปลี่ยนปริมาณของยางธรรมชาติดัดแปรและระยะเวลาในการทำละลายบางส่วน (partial dissolution) ดังนั้นเพื่อให้ผู้อ่านเข้าใจความหมายของสูตรผสมจึงขอแสดงรายละเอียดเกี่ยวกับอักษรย่อที่ใช้ดังต่อไปนี้



ตัวอย่าง เช่น P-BC/5%NR หมายถึงชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีการเติมยางธรรมชาติลงไปร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และมีการทำละลายบางส่วน (partial dissolution)

3.5 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 การสังเคราะห์เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose: BC)

เตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* โดยการต้มน้ำมะพร้าวให้เดือด จากนั้นเติม acetic acid 1% v/v, น้ำตาลทราย (sucrose) 5% w/v, และ ammonium sulfate 0.5% w/v ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นเติมหัวเชื้อ *Acetobacter xylinum* 10%w/w

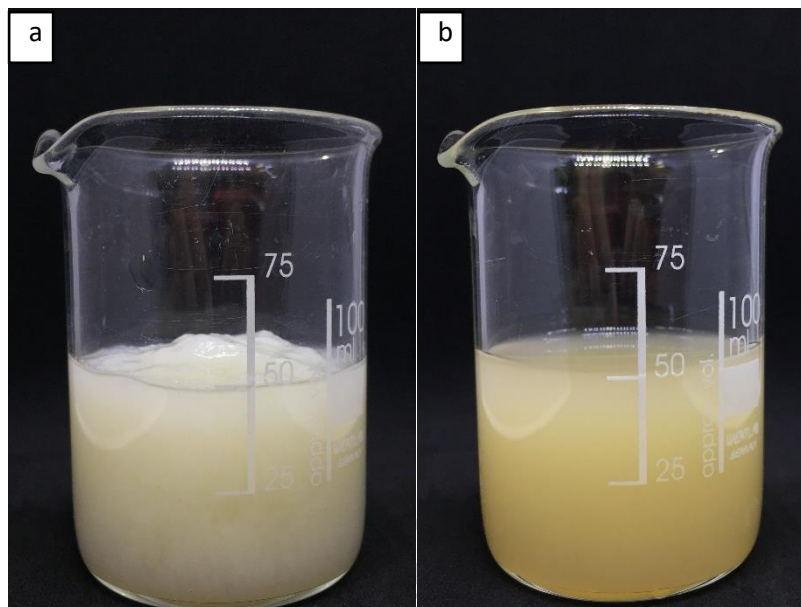
ในอาหารเลี้ยงเชื้อที่เตรียมไว้และเทลงในภาชนะเลี้ยงเชื้อที่มีขนาด กว้าง 20 cm. ยาว 30 cm. โดยมีความสูงของอาหารเลี้ยงเชื้อ 3 cm. อุณหภูมิที่ในการเพาะเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย 28-34 °C เวลา 24 วัน จะได้เซลลูโลสจากแบคทีเรีย เมื่อได้รับเซลลูโลสจากแบคทีเรียแล้ว ทำการ treat ด้วยน้ำกลั่นโดยการต้มที่อุณหภูมิ 100 °C จนมีค่าความเป็นกรดต่างของเส้นใยเป็นกลาง (pH 7) เมื่อเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีค่าความเป็นกรดต่างเป็นกลาง (pH 7) จากนั้นทำการ treat ด้วย NaOH 0.1M, 100 °C เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นทำการ treat ด้วยน้ำกลั่นโดยการต้มที่อุณหภูมิ 100 °C จนมีค่าความเป็นกรดต่างของเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียเป็นกลาง (pH 7) นำเซลลูโลสจากแบคทีเรียไปปั่นด้วยเครื่องปั่น (VITRA-PREP 3) เป็นเวลา 15 นาที จะได้เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่แขวนลอยอยู่ในน้ำเพื่อใช้ในการขึ้นรูปต่อไป



ภาพที่ 3.1 เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose: BC)

3.5.2 การละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

การเตรียมการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย โดยการชั่ง NaOH : urea : thiourea ในอัตราส่วน 8 : 8 : 6.5 โดยน้ำหนัก ต่อน้ำหนักเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียแห้ง 1 กรัมและเติมน้ำกลั่นลงไปให้ได้อัตราส่วนของน้ำในสารผสมเท่ากับ 77.5 โดยน้ำหนัก โดยนำเซลลูโลสที่ปั่นแล้วมาหาความเข้มข้นของน้ำหนักเซลลูโลสจากแบคทีเรียแห้งต่อน้ำหนักเซลลูโลสจากแบคทีเรียเปียก จากนั้นกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่อง mechanical stirrer เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนด นำสารละลายผสมไปแช่ในอ่างทำความเย็นที่อุณหภูมิ -12.6 °C เป็นเวลา 30 นาที จนกระทั่งเซลลูโลสจากแบคทีเรียละลาย สารละลายมีความหนืดขึ้น จะได้เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ละลายเตรียมนำไปขึ้นรูปต่อไป



ภาพที่ 3.2 เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่กระจายตัวในสารละลาย NaOH/urea/thiourea
a) อุณหภูมิห้อง b) ผ่านการทำให้เย็นที่อุณหภูมิ $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.5.3 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติดัดแปร

3.5.3.1 สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber: ENR)

นำยางธรรมชาติที่อยู่ในรูปแบบน้ำยางเหลว (latex) มาปรับความเข้มข้นให้เป็น 30% DRC เติมสารลดแรงตึงผิวเพื่อป้องกันยางจับตัวเป็นก้อน Igepal CO-890 ปริมาณ 5 phr ทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อทำการระเหยแอมโมเนียออกให้หมด นำน้ำยางที่ระเหยแอมโมเนียออกหมดแล้วมาใส่ลงในขวดก้นกลม 3 คอ จากนั้นเติมกรดฟอร์มิก 0.15 โมล ต่อ 1 โมลไอโซพรีน โดยใช้เครื่องแก้วหยดแบบปรับความดัน เพิ่มอุณหภูมิเป็น $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ พร้อมทั้งกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.5 โมล ต่อ 1 โมล ไอโซพรีน โดยใช้เครื่องแก้วหยดแบบปรับความดันในการหยดและเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ในรูปแบบน้ำยางเหลว (latex) นำ ENR บางส่วนไปตกตะกอนในเมทานอลที่มากเกินพอ ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC และ TGA

3.5.3.2 สังเคราะห์ยางธรรมชาติดัดแปร

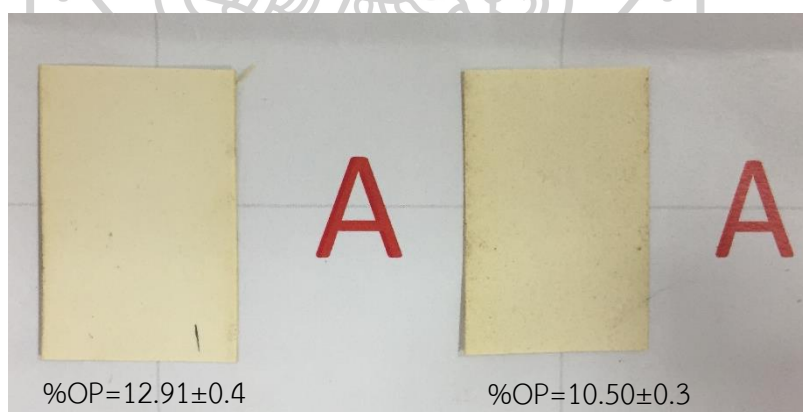
นำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ในรูปแบบน้ำยางเหลว (latex) มาทำการสังเคราะห์ต่อโดยนำ ENR latex มาใส่ลงในขวดก้นกลม 3 คอ เติมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ซิงก์เปอร์คลอเรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ในอัตราส่วน 2% โดยโมลของไอโซพรีน ทำการกวนอย่าง

ต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมสารละลายเดกตรินความเข้มข้น 1 กรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาณ 1 กรัมของเดกตรินต่อ 1 กรัมของไอโซพรีน โดยใช้เครื่องแก้วหยดแบบปรับความดันในการหยดและเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้า ๆ ไปจนถึง 70 °C โดยสูมนำสารตัวอย่างมาตกตะกอนในเมทานอลทุก ๆ 1 ชั่วโมง ล้างตะกอนเพื่อกำจัดสารเคมีส่วนเกินที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาเคมีออก แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่ 60 °C จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR, ¹H-NMR, DSC และ TGA

3.5.4 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร

3.5.4.1 เตรียมฟิล์ม BC dispersion/modified NR dispersion

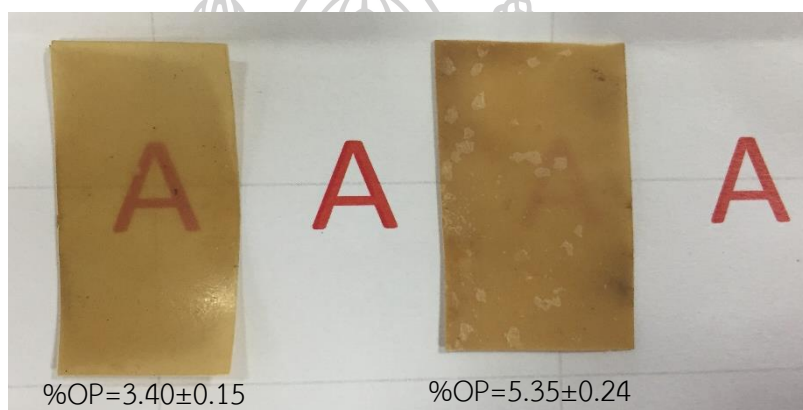
นำเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ปั่นเตรียมไว้มาปั่นผสมกับยางธรรมชาติดัดแปรที่ได้สังเคราะห์ไว้ข้างต้น ซึ่งอัตราส่วนของยางเป็น 5 wt%, 10 wt%, 20 wt% และ 30 wt% โดยนำมาปั่นรวมกันในเครื่องปั่น (VITRA-PREP 3) เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปทำให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องโฮโมจีไนซ์ (homogenizer) ความเร็วรอบ 10,000 รอบต่อนาที ระยะเวลา 2 นาที แล้วนำไปใส่ฟองอากาศในตู้อบสุญญากาศอุณหภูมิ 30 °C ระยะเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อใส่ฟองอากาศออกหมดแล้วนำไปเทลงในภาตกระจกเพื่อทำการหล่อขึ้นรูป (solution casting) ที่อุณหภูมิ 80 °C จนน้ำหนักคงที่ จะได้แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร



ภาพที่ 3.3 ตัวอย่างชิ้นงาน BC dispersion /modified NR dispersion (ซ้าย) ไม่เติมยางธรรมชาติดัดแปร (ขวา) เติมยางธรรมชาติดัดแปร

3.5.4.2 เตรียมฟิล์ม BC solution/modified NR dispersion

นำเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ละลายเตรียมไว้มาผสมกับยางธรรมชาติดัดแปรที่ได้สังเคราะห์ไว้ข้างต้น ในอัตราส่วนต่าง ๆ คือ 5%wt, 10%wt, 20%wt และ 30 %wt ซึ่งนำมาผสมรวมกันด้วยเครื่อง mechanical stirrer เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปใส่ฟองอากาศในตู้อบสุญญากาศอุณหภูมิ 30 °C ระยะเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อใส่ฟองอากาศออกหมดแล้วนำไปเทลงในถาดกระจกเพื่อทำการหล่อขึ้นรูป (solution casting) นำไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 60 °C ระยะเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทำการคืนรูป (regenerated) โดยแช่ฟิล์มในสารละลาย sulfuric acid 7%v/v เป็นเวลา 30 นาที หลังจากผ่านการคืนรูปแล้ว นำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ไปล้างน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสารเคมีอื่น ๆ ที่คงเหลืออยู่ในฟิล์มและนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C จนน้ำหนักคงที่

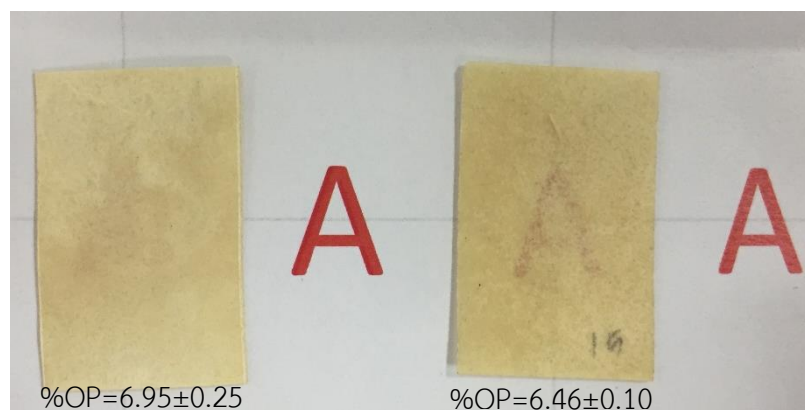


ภาพที่ 3.4 ตัวอย่างชิ้นงาน BC solution/modified NR dispersion (ซ้าย) ไม่เติมยางธรรมชาติ (ขวา) เติมยางธรรมชาติ

3.5.4.3 เตรียมฟิล์ม BC partial dissolution/modified NR dispersion

นำฟิล์มที่เตรียมได้ในขั้นตอน 3.5.4.1 มาผ่านการละลายบางส่วน (partial dissolution) โดยการนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปรมาแช่ในสารละลาย NaOH/urea/thiourea เหมือนขั้นตอนข้างต้น โดยมีระยะเวลาในการแช่ คือ 120 นาที หลังจากนั้นนำฟิล์มไปทำการคืนรูป (regenerated) ในสารละลาย sulfuric acid 7%v/v หลังจากผ่านการคืนรูปแล้วนำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ไปล้างน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดสารเคมีที่คงเหลืออยู่ในฟิล์มและนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C จนน้ำหนักคงที่

นำฟิล์มที่เตรียมได้ในการผสมทั้ง 3 แบบไปทำการกดอัดขึ้นรูป (compression molding) ที่อุณหภูมิ 150 °C ความดัน 65 bar เป็นระยะเวลา 10 นาที



ภาพที่ 3.5 ตัวอย่างชิ้นงาน BC partial dissolution/modified NR dispersion

(ซ้าย) ไม่เติมยางธรรมชาติติดแปร์ (ขวา) เติมยางธรรมชาติติดแปร์

3.5.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติต่าง ๆ

3.5.5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของสารตัวอย่าง

นำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) ดังภาพที่ 3.6 ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR จะทำการวิเคราะห์ในโหมด transmittance ที่อุณหภูมิห้อง ในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ $4,000-400 \text{ cm}^{-1}$ ที่ความละเอียด (resolution) เท่ากับ 1 cm^{-1} และ Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy ดังภาพที่ 3.7 โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะใช้ Deuterated chloroform (CDCl_3) เป็นตัวทำละลายสำหรับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติติดแปร์โดยมี Tetramethylsilane (TMS) เป็นสารอ้างอิง



ภาพที่ 3.6 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (Bruker Vertex70)



ภาพที่ 3.7 เครื่อง Nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker 300 Ultrashield)

3.5.5.2 ศึกษาโครงสร้างและปริมาณผลึก

ศึกษาโครงสร้างและปริมาณผลึกด้วย x-ray diffraction (XRD) รุ่น XRD-6100, SHIMADZU, Japan โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ แผ่รังสีที่มีความยาวคลื่น 1.5406 Å อัตราเร็วในการสแกน $0.01^\circ/\text{min}$. มุมที่ทำการศึกษา $7-40^\circ$ ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 30 kV ใช้กระแสไฟฟ้าในการวิเคราะห์ 15 mA ความละเอียดในการกวาดมุม 1 องศาต่อนาทีและทำการหาปริมาณผลึกด้วยวิธีหาพื้นที่ใต้กราฟของส่วนที่เป็นผลึกลบด้วยส่วนที่เป็นอสัณฐานพอลิเมอร์ (XRD amorphous subtraction method) [36]



ภาพที่ 3.8 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD-6100, SHIMADZU, Japan)

3.5.5.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจะศึกษาด้วยเครื่อง Scanning electron microscopy (SEM) โดยจะนำชิ้นงานที่จะทดสอบติดลงบน stub จากนั้นนำไปเคลือบด้วยแพลตตินัมผสมทองเป็นเวลา 15-30 วินาทีก่อนทำการทดสอบ โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบมาจากชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบการดึงยืด (tensile testing) ซึ่งจะทำการศึกษาภาคตัดขวาง (cross section area) ของชิ้นงานที่แตกหัก และพื้นผิวของฟิล์ม



ภาพที่ 3.9 เครื่อง Tabletop Microscope รุ่น TM3030 (Hitachi, Japan)

3.5.5.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อน

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรด้วยเทคนิค DSC และ TGA ในส่วนการทดสอบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ทดสอบทั้งหมด 3 ขั้นตอน คือ heat-cool-heat โดยใช้อุณหภูมิทดสอบตั้งแต่ $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ อัตราเร็วในการให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติดัดแปรและฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ทดสอบที่อุณหภูมิ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ถึง $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



ภาพที่ 3.10 เครื่อง Differential scanning calorimeter



ภาพที่ 3.11 Thermogravimetric analyzer

3.5.5.5 ศึกษาสมบัติความเป็นขั้วด้วยการวัดค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle)

ศึกษาสมบัติความเป็นขั้วของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมโดยการวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำที่ผิว (water contact angle) ระหว่างผิวของหยดน้ำกับผิววัสดุ เริ่มจากการใช้น้ำปราศจากไอออน (deionized water) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วหยดลงบนแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ถ่ายรูปหยดน้ำบนพื้นผิว จากนั้นคำนวณหาค่ามุมสัมผัสด้วยโปรแกรม ImageJ โดยทำการวิเคราะห์ซ้ำตัวอย่างละ 3 ตำแหน่ง

3.5.5.6 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน

นำฟิล์มพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ นำฟิล์มพอลิเมอร์ที่ผ่านการตัดด้วย laser cutter ให้มีขนาดกว้าง 2.54 เซนติเมตร ยาว

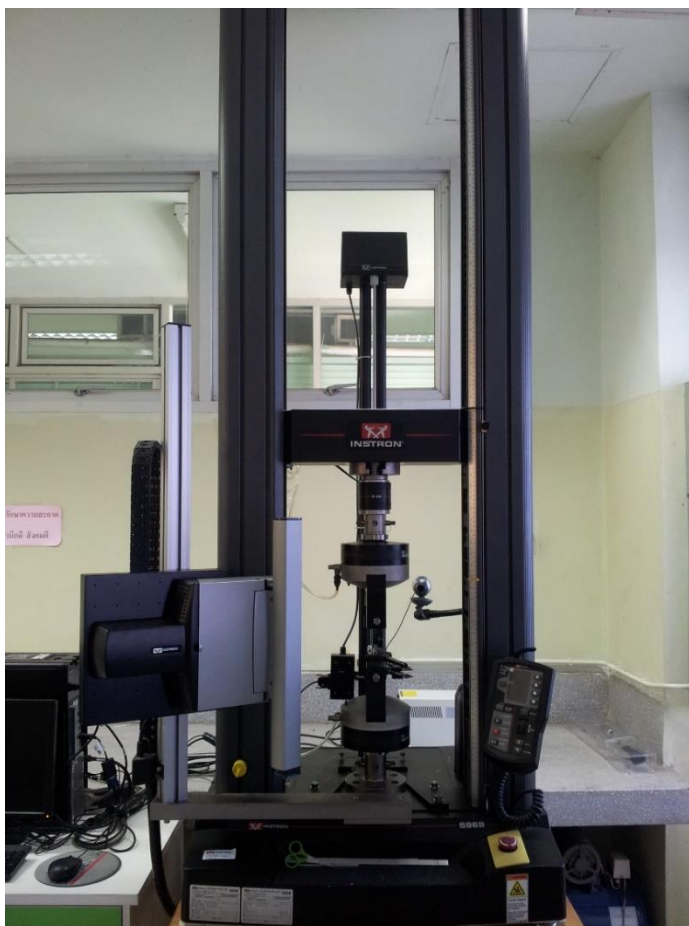
10 เซนติเมตร จากนั้นนำไปทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องใน desiccator เป็นเวลา 12 ชั่วโมงก่อนนำมาทำการทดสอบสมบัติเชิงกล ซึ่งเป็นการควบคุมสถานะของชิ้นงาน โดยลักษณะชิ้นงานดังภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.12 ตัวอย่างชิ้นงานสำหรับทดสอบความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile test)

การทดสอบความต้านทานการดึงยืด (tensile testing) ทำตามมาตรฐาน ASTM D-882 ดัดแปร

1. วัดความกว้างของชิ้นงานด้วยเวอร์เนียคาร์ลิปเปอร์ โดยทำการวัด 3 ช่วง คือ ช่วงต้น ช่วงกลาง และช่วงปลาย แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย
2. วัดความหนาของชิ้นงานด้วยไมโครมิเตอร์ โดยทำการวัด 3 ช่วง คือ ช่วงต้น ช่วงกลาง และช่วงปลาย แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย
3. นำชิ้นงานไปทดสอบโดยใช้ความเร็วในการทดสอบ 1 mm/min และใช้ load cell ขนาด 5 kN ตามมาตรฐาน ASTM D-882 ดัดแปร
4. นำค่าข้อมูล ได้แก่ tensile strength, tensile modulus และ elongation at break มาหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล



ภาพที่ 3.13 เครื่อง Universal Testing Instrument (Instron model 5965)

3.5.5.7 การทดสอบการส่องผ่านแสง (light transmission barrier properties)

การทดสอบการส่องผ่านแสง (light transmission barrier properties) ของฟิล์ม โพลีเมอร์ผสมด้วยเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer (UV-1800, Shimadzu, Japan) โดยทดสอบที่ความยาวคลื่นช่วง 700-400 nm สมบัติการส่องผ่านแสง (light transmission barrier properties) หาได้จากการดูดซับแสง (light absorption) ที่ช่วงความยาวคลื่น 600 nm (A_{600}) ซึ่ง degrees of opacity (%OP) หาได้จากสมการที่ 1 [37]

$$\text{Opacity} = \frac{A_{600}}{\text{Thickness (mm)}} \quad (1)$$

3.5.5.8 การวิเคราะห์ค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบด้วยสถิติ

นำข้อมูลผลการทดสอบต่าง ๆ ที่ได้มาวิเคราะห์ความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดยใช้สถิติ One way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้การเปรียบเทียบ Fisher's pairwise

การแสดงผลทางสถิติจะทำการแทนด้วยสัญลักษณ์ภาษาอังกฤษ ซึ่งตัวอักษรที่เหมือนกันแสดงว่ามีค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ

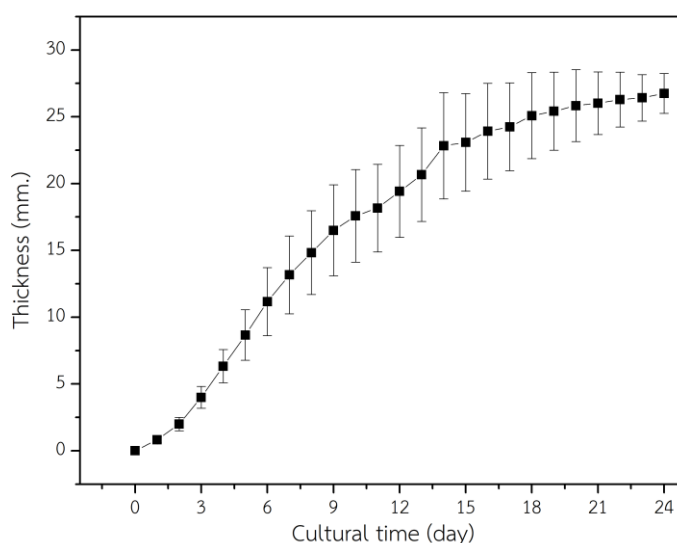


บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเพาะเลี้ยงเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (bacterial cellulose: BC)

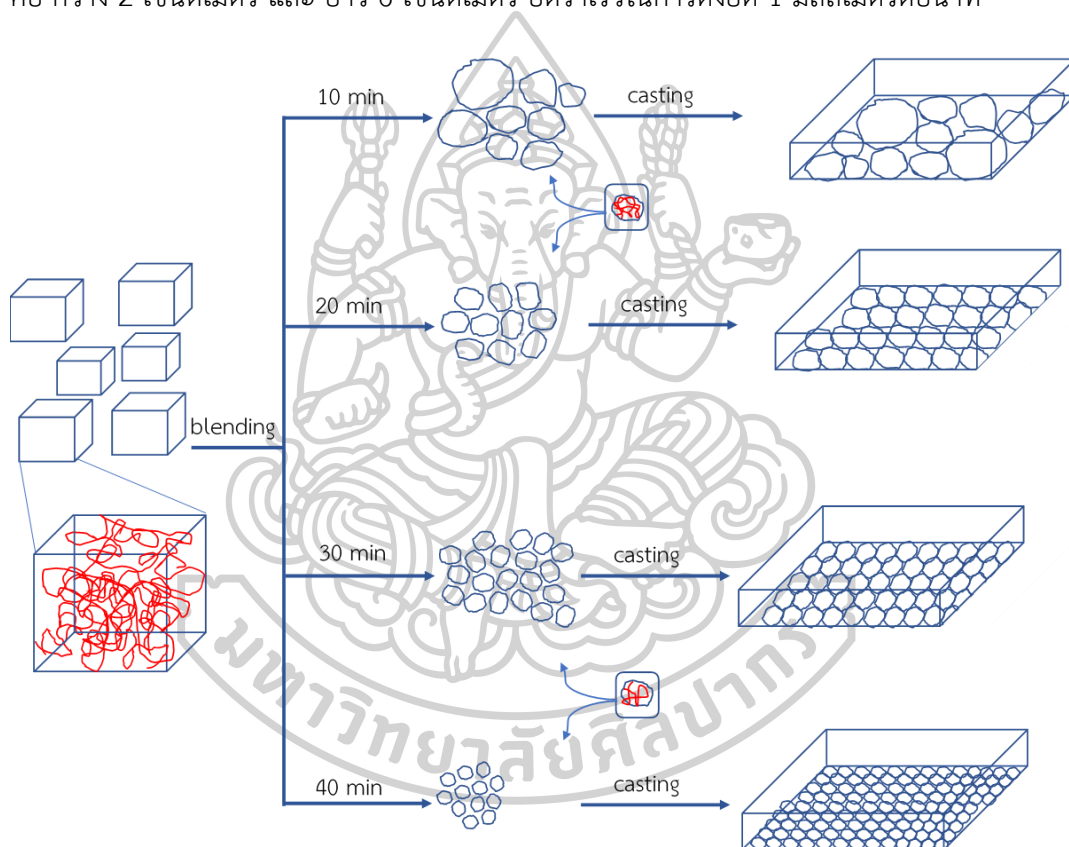
จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องและทำการทดลองเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียเพื่อสังเคราะห์เซลลูโลสจากแบคทีเรีย (BC) โดยสภาวะที่ใช้ในการเลี้ยงแบคทีเรีย เช่น อุณหภูมิ สภาพแวดล้อม สภาพอากาศมีผลต่อการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย ส่งผลต่อความหนาหรือปริมาณของเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้ โดยสภาพอากาศหรือฤดูกาลที่ทำการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียจะเป็นปัจจัยที่ทำให้ความหนาของชั้นเซลลูโลสจากแบคทีเรียแตกต่างกัน แต่ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อความหนาหรือปริมาณของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่สังเคราะห์ได้ คือระยะเวลาที่ใช้ในการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย ดังภาพที่ 4.1 แสดงอิทธิพลของระยะเวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อที่มีผลต่อความหนาของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย โดยมีอุณหภูมิในการเพาะเลี้ยงอยู่ในช่วง 28-34 °C พบว่าในช่วงแรกของการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย คือ วันที่ 1 ถึงวันที่ 14 แบคทีเรียจะเจริญเติบโตและผลิตเซลลูโลสออกมาได้เร็ว หลังจากวันที่ 18 ถึงวันที่ 24 อัตราการผลิตเซลลูโลสจะมีแนวโน้มลดลง โดยหลังจากวันที่ 18 พบว่าอัตราการผลิตของเซลลูโลสค่อนข้างจะลดลง ผลิตออกมาได้ช้า เนื่องจากในการผลิตเซลลูโลสของแบคทีเรียเป็นกระบวนการที่ต้องใช้ออกซิเจนในการผลิตเส้นใยเซลลูโลส ในช่วงแรกแบคทีเรียจะมีอัตราการผลิตเซลลูโลสสูงซึ่งจะทำให้บริเวณผิวหน้าของอาหารเลี้ยงเชื้อถูกปกคลุมด้วยชั้นของเส้นใยเซลลูโลส จึงส่งผลให้อัตราการส่งผ่านออกซิเจนจากภายนอกไปยังแบคทีเรียลดลง [38] โดยหลังจากวันที่ 18 อัตราการผลิตเซลลูโลสของแบคทีเรียจะลดลง [39, 40]



ภาพที่ 4.1 อิทธิพลของระยะเวลาในการเพาะเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียที่มีผลต่อความหนาของเซลลูโลส

4.2 ศึกษาระยะเวลาในการปั่นเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม

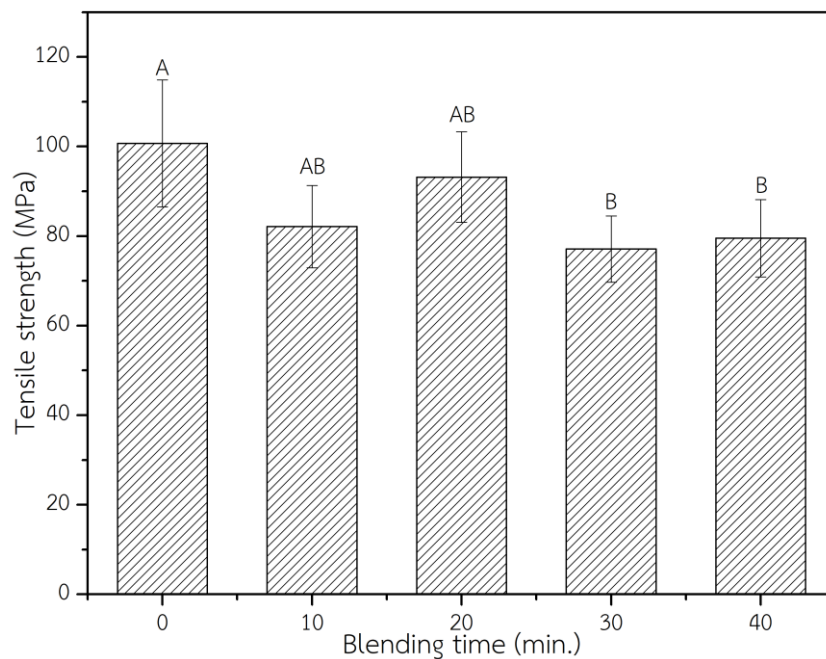
นำเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่ผ่านกระบวนการ treat มาปั่นด้วยเครื่องปั่น (VITRA-PREP 3) โดยศึกษาผลของระยะเวลาในการปั่นต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มเซลล์โลสจากแบคทีเรีย ซึ่งกำหนดระยะเวลาในการปั่น คือ 0, 10, 20, 30 และ 40 นาที นำเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการปั่นมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม โดยมีการควบคุมความหนาของฟิล์มเซลล์โลสจากแบคทีเรียด้วยการกำหนดปริมาณของเนื้อเซลล์โลสจากแบคทีเรียแห้งในแต่ละภาตให้เท่ากัน จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลด้วย tensile test ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D-882 แบบดัดแปลง โดยมีขนาดชิ้นงานคือ กว้าง 2 เซนติเมตร และ ยาว 6 เซนติเมตร อัตราเร็วในการดึงยึด 1 มิลลิเมตรต่อนาที



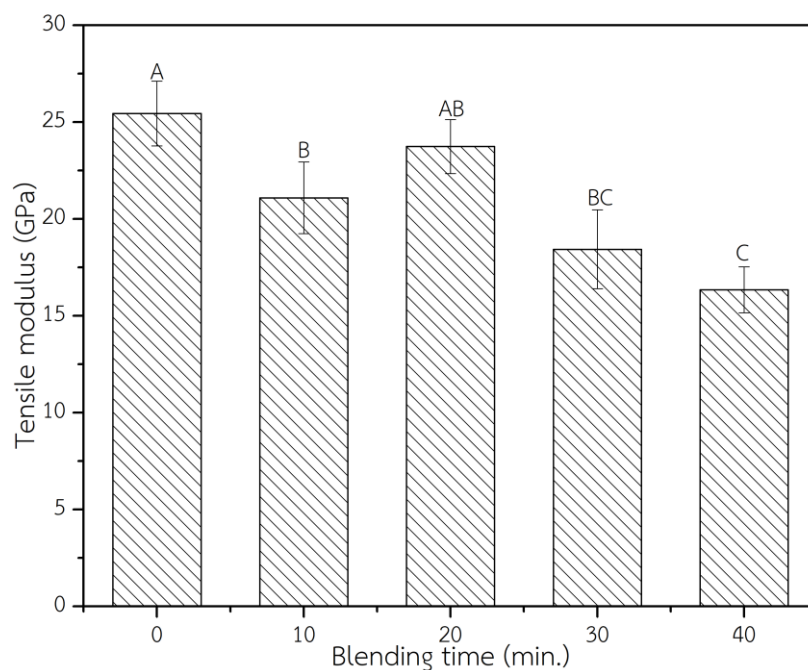
ภาพที่ 4.2 ภาพจำลองอิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นที่มีผลต่อขนาดของก้อนเซลล์โลสจากแบคทีเรีย

พิจารณาลักษณะของก้อนเซลล์โลสจากแบคทีเรียดังภาพที่ 4.2 โดยก้อนเซลล์โลสจากแบคทีเรียก่อนนำไปปั่นด้วยเครื่องปั่น (VITRA-PREP 3) มีขนาดอยู่ในช่วง $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ – $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบเวลาในการปั่นที่ส่งผลต่อเซลล์โลสจากแบคทีเรียพบว่า ระยะเวลาในการปั่นส่งผลต่อขนาดของก้อนเซลล์โลส และความยาวของเส้นใยเซลล์โลส โดยเมื่อพิจารณาจากภาพจำลองลักษณะของก้อนเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่ระยะเวลาในการปั่น 10 นาที พบว่าก้อนเซลล์โลสมี

ขนาดที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เมื่อนำไปหล่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มจะทำให้การจัดเรียงตัวของก้อนเซลลูโลสไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มเซลลูโลสจึงมีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระ เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการปั่นเป็น 20 นาที พบว่าก้อนเซลลูโลสมีขนาดลดลงและใกล้เคียงกันส่งผลให้เมื่อนำไปหล่อขึ้นรูปเป็นฟิล์ม ก้อนเซลลูโลสมีการจัดเรียงตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น พื้นผิวของฟิล์มเซลลูโลสจึงมีความขรุขระลดลง และเมื่อพิจารณาการปั่นก้อนเซลลูโลสที่ระยะเวลามากกว่า 20 นาที พบว่าก้อนเซลลูโลสมีขนาดลดลงอย่างมาก ถึงแม้ก้อนเซลลูโลสจะมีขนาดลดลงและใกล้เคียงกัน แต่จะส่งผลทำให้เส้นใยเซลลูโลสมีความยาวลดลง ดังนั้นปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียคือ การจัดเรียงตัวของก้อนเซลลูโลสจากแบคทีเรียและความยาวของเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรีย



ภาพที่ 4.3 อิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า tensile strength ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

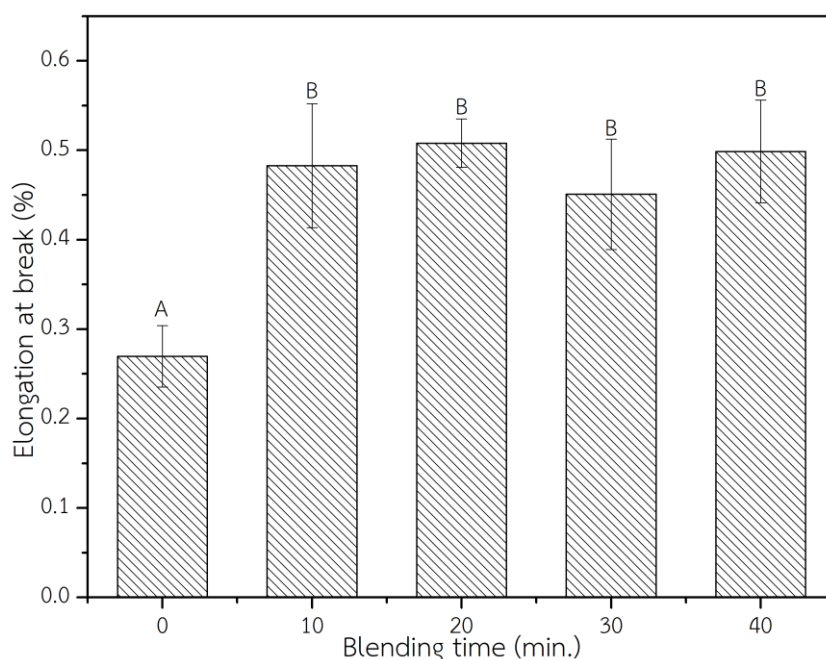


ภาพที่ 4.4 อิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า tensile modulus ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

เมื่อนำฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียไปทดสอบสมบัติเชิงกลได้ผลทดสอบแสดงในภาพที่ 4.3 และภาพที่ 4.4 พบว่าฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ผ่านการปั่นมีความสามารถต้านทานต่อการดึงยืดสูง เนื่องจากความสม่ำเสมอของแผ่นเซลลูโลสและเส้นใยเซลลูโลสที่ไม่ถูกตัดออกจากกัน โดยเส้นใยเซลลูโลสจะจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบทำให้ช่องว่างการดึงยืดออกจากกัน ส่งผลทำให้ฟิล์มยังคงรับแรงได้สูง โดยพิจารณาได้จากค่า tensile strength และ tensile modulus สูงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มเซลลูโลสที่ผ่านการปั่น

พิจารณอิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นที่ส่งผลต่อค่า tensile strength และค่า tensile modulus โดยระยะเวลาในการปั่น 20 นาทีให้ค่า tensile strength และ tensile modulus ที่เป็นแนวโน้มเดียวกัน คือมีค่าเฉลี่ยสูงกว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการปั่นระยะเวลาต่าง ๆ โดยเมื่อพิจารณาระยะเวลาในการปั่น 10 นาที จะทำให้ก้อนเซลลูโลสมีขนาดที่แตกต่างกันมาก เมื่อขึ้นรูปขึ้นงานจะทำให้การจัดเรียงตัวของก้อนเซลลูโลสไม่สม่ำเสมอ ส่งผลทำให้ค่าเฉลี่ยของ tensile strength และ tensile modulus ต่ำ เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการปั่นเป็น 20 นาที พบว่าค่า tensile strength และ tensile modulus มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากก้อนเซลลูโลสมีขนาดใกล้เคียงกัน เป็นผลทำให้เมื่อขึ้นรูปฟิล์ม การจัดเรียงตัวของก้อนเซลลูโลสมีแนวโน้มที่จะเป็นระเบียบมากยิ่งขึ้น และเมื่อพิจารณาระยะเวลาการปั่นมากกว่า 20 นาที พบว่าค่า tensile strength และ tensile

modulus มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเพิ่มระยะเวลาในการปั่น จะส่งผลให้ขนาดของก้อนเซลลูโลสลดลง ถึงแม้จะมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น แต่ยังคงผลทำให้เส้นใยภายในก้อนเซลลูโลสมีความยาวลดลง ซึ่งเมื่อเส้นใยเซลลูโลสมีความยาวลดลง จะส่งผลให้ความสามารถในการรับแรงลดลง ดังนั้นผลการทดสอบการดึงยึดฟิล์มเซลลูโลสที่ระยะเวลาในการปั่นที่ 20 นาที ให้ค่าเฉลี่ยของ tensile strength และ tensile modulus น้อยกว่าฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ผ่านการปั่นเพียงเล็กน้อยและยังแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญจากการทดสอบเชิงสถิติที่เปอร์เซ็นต์ความเชื่อมั่น 95%



ภาพที่ 4.5 อิทธิพลของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า elongation at break ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

ผลการทดสอบ elongation at break ในภาพที่ 4.5 พบว่าฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการปั่นจะมีค่า %elongation at break เฉลี่ยสูงกว่าฟิล์มเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการปั่น เนื่องจากฟิล์มที่ไม่ผ่านการปั่นมีการจัดเรียงตัวกันของเส้นใยเซลลูโลสที่หนาแน่นสูง เส้นใยที่ถูกสร้างออกมาจากตัวของแบคทีเรียจะลอยขึ้นมาเกิดการจัดเรียงตัวแบบสุ่มบนผิวหน้าของอาหารเลี้ยงเชื้อ เมื่อให้แรงในการดึงยึดฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย พบว่าสามารถดึงยึดฟิล์มเซลลูโลสได้น้อย เนื่องจากการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบของเส้นใยทำให้เส้นใยเกิดการขัดขวางซึ่งกันและกัน ส่วนเส้นใยเซลลูโลสที่ผ่านการปั่นจะมีความยาวลดลง โดยเมื่อให้แรงในการดึงยึดจะทำให้เส้นใยเกิดการขัดขวางกันลดลง ซึ่งทำให้ฟิล์มเซลลูโลสที่ผ่านการปั่นมีแนวโน้มที่จะสามารถดึงยึดได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาในการปั่นที่ 10, 20, 30 และ 40 นาทีจะพบว่าค่า %elongation at break

แตกต่างกันเพียงเล็กน้อย และจากผลการทดสอบเชิงสถิติที่เปอร์เซ็นต์ความเชื่อมั่น 95% พบว่าที่เวลาการปั่นต่าง ๆ มีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ แต่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ผ่านการปั่น

ผลการทดสอบประสิทธิภาพของระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย พบว่าระยะเวลาในการปั่นเส้นใยเซลลูโลสที่ 20 นาที ให้ค่าสมบัติเชิงกลเฉลี่ยสูงกว่าที่ระยะเวลาในการปั่นอื่น ๆ และค่าสมบัติเชิงกลลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ผ่านการปั่น ดังนั้นระยะเวลาในการปั่นเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เหมาะสมคือ 20 นาที ซึ่งระยะเวลาในการปั่นเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียดังกล่าวจึงถูกนำมากำหนดให้ใช้ในการทดลองสำหรับเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร

4.3 การละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (dissolved bacterial cellulose)

ในการศึกษาสถานะที่ใช้ในการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย พบว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียสามารถละลายได้ในสารผสมระหว่าง NaOH, urea และ thiourea โดยตัวทำละลายเซลลูโลสประกอบด้วย NaOH 8 wt%, urea 8 wt%, thiourea 6.5 wt% และ น้ำกลั่น 77.5 wt% อุณหภูมิที่ใช้ในการละลายคือ $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากการทดลองพบว่า ปริมาณของเซลลูโลสจากแบคทีเรียสามารถละลายได้ไม่เกิน 2.5 wt% ของตัวทำละลาย โดยนำเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการปั่นแล้วในภาพที่ 4.6(a) มาเติมตัวทำละลายเซลลูโลสและกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ $-12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 นาที พบว่าเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะละลายเป็นสารละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (dissolved bacterial cellulose) ดังภาพที่ 4.6(c) โดยสารละลายเซลลูโลสที่เตรียมได้มีลักษณะที่ใสขึ้น ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ถูกละลาย เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิลดลงตัวทำละลายสามารถแทรกเข้าไปในระหว่างสายโซ่ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียทำให้สายโซ่แยกจากกัน และเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างตัวทำละลายกับสายโซ่พอลิเมอร์เซลลูโลสจากแบคทีเรียจึงสามารถละลายได้ในตัวทำละลายดังกล่าว [35] จากนั้นนำสารละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ได้ไปขึ้นรูปโดย solution casting และคืนรูป (regenerated) ในสารละลาย sulfuric acid 7 v/v% [41] จะได้แผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านกระบวนการคืนรูป (regenerated bacterial cellulose) ดังภาพที่ 4.6(d)

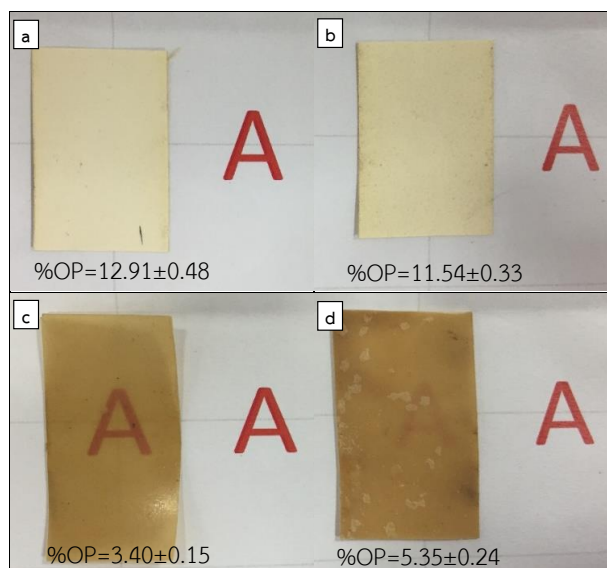


ภาพที่ 4.6 การละลายของเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียว (a) เซลลูโลสจากเปลือกที่เรียว (b) เซลลูโลสจากเปลือกที่เรียวที่กระจายตัวในสารละลาย NaOH/urea/thiourea (c) สารละลายเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียว (d) फिल्मเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียวผ่านการขึ้นรูปด้วยสารละลาย sulfuric acid

4.4 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียวกับยางธรรมชาติ ในการผสมแบบ BC solution/NR dispersion และ BC dispersion/modified NR dispersion

จากการศึกษาวิธีการละลายและขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียว โดยนำสารละลายเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียวมาเติมยางธรรมชาติลงไปให้อัตราส่วน 5 wt% และ 10 wt% :ซึ่งขึ้นรูปโดยวิธีการหล่อขึ้นรูป (solution casting) เป็นแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในภาพที่ 4.7 โดยเมื่อเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม BC และ BC/10%NR ดังในภาพที่ 4.7(a) และภาพที่ 4.7(b) พบว่าการเติมยางธรรมชาติจะส่งผลทำให้ความทึบแสงของฟิล์มลดลง และเมื่อพิจารณาฟิล์ม DBC และ DBC/10%NR ในภาพที่ 4.7(c) และภาพที่ 4.7(d) พบว่าฟิล์มมีความทึบแสงเพิ่มขึ้น โดยเห็นได้ชัดจากอักษรตัว A เปรียบเทียบกับฟิล์ม ซึ่งจากผลการทดสอบการส่องผ่านแสงพบว่าค่า %OP ลดลง เมื่อเซลลูโลสจากเปลือกที่เรียวถูกละลายก่อนจะเตรียมเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม การเติมยางธรรมชาติลงในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนของยางธรรมชาติ 10 wt% จะส่งผลให้ความโปร่งแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะลดลงเนื่องจากความทึบแสงของยางธรรมชาติมีค่าสูงกว่าความทึบแสงของฟิล์ม DBC แสดงดังตารางที่ 4.1 และการเติมยางธรรมชาติลงในฟิล์ม

พอลิเมอร์ผสมยังทำให้ภูมิภาคของเซลลูโลสลดลง ความโปร่งแสงจึงลดลง ซึ่งลักษณะทางกายภาพดังกล่าวสอดคล้องกับความเป็นผลึกของฟิล์มเซลลูโลสจากผลการทดสอบ XRD



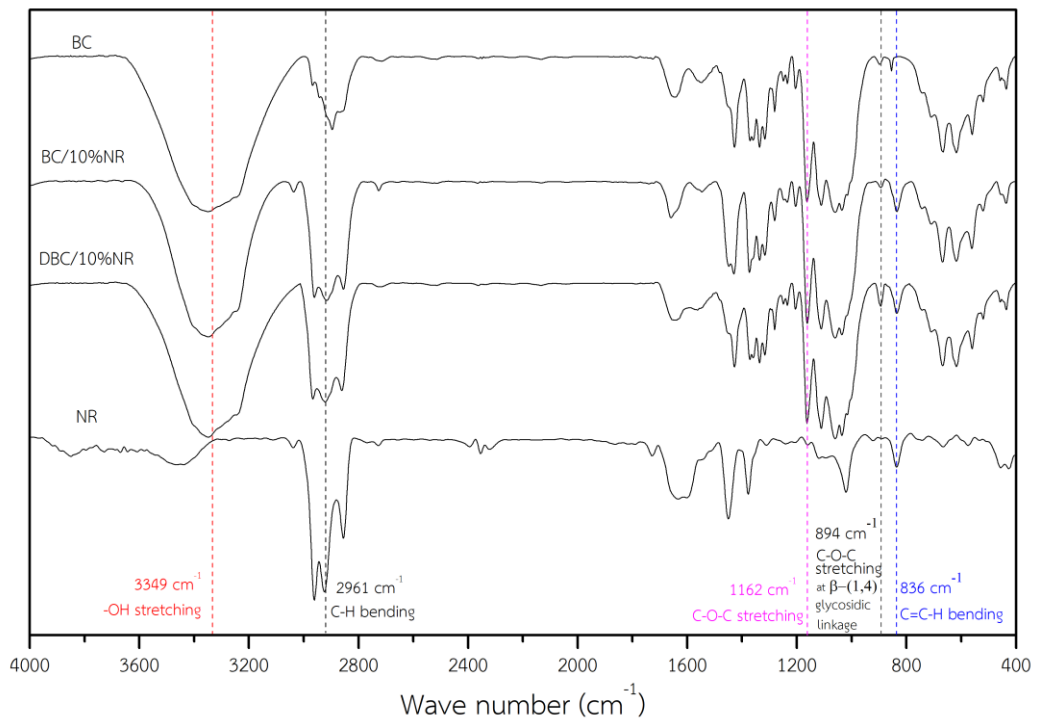
ภาพที่ 4.7 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ (a) BC (b) BC/10%NR, (c) DBC และ DBC/10%NR

ตารางที่ 4.1 ค่าความทึบแสง (Opacity :OP) ของชิ้นงานตัวอย่าง

ชิ้นงานตัวอย่าง	Opacity (%)
NR	4.29±0.22
ENR-Dex	5.12±0.31
BC	12.91±0.48
BC/10%NR	11.54±0.33
DBC (dissolved BC)	3.40±0.15
DBC/10%NR	5.35±0.24

จากการนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งจะได้ผลการทดสอบเป็น FT-IR spectrum ดังภาพที่ 4.8 พบว่าสเปกตรัมของ NR จะปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นที่เป็นเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติคือ C=C-H bending ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 836 cm^{-1} [20] ในส่วนของ BC จะพบพีคการดูดกลืนคลื่น C-O-C stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1162 cm^{-1} และ -OH stretching ตำแหน่งเลขคลื่น 3349 cm^{-1} ซึ่ง

เป็นพีคเอกลักษณ์ของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย [29, 42] พีคดังกล่าวจะไม่ปรากฏในเส้นสเปกตรัมของยางธรรมชาติ ส่วนพีคการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่ง 894 cm^{-1} แสดง C-O-C stretching ที่ตำแหน่ง β -(1-4)-glycosidic linkages ซึ่งพีคดังกล่าวเป็นพีคที่แสดงถึงความเป็นอสมฐานของเซลลูโลส และเมื่อเติมยางธรรมชาติลงไปในเซลลูโลสจากแบคทีเรียทั้งแบบเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ผ่านการละลาย และเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการละลายก่อนนำผสมกับยางธรรมชาติและขึ้นรูปเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม จะพบพีคการดูดกลืนคลื่นของ C=C-H bending ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 836 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการดูดกลืนของพันธะคู่ในยางธรรมชาติ โดยจะพบพีคดังกล่าวในฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียทั้ง 2 แบบ ส่วนพีคการดูดกลืนคลื่นของเซลลูโลสจากแบคทีเรียก็ยังคงปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นที่เป็นเอกลักษณ์ในฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีการผสมทั้ง 2 แบบเช่นกัน

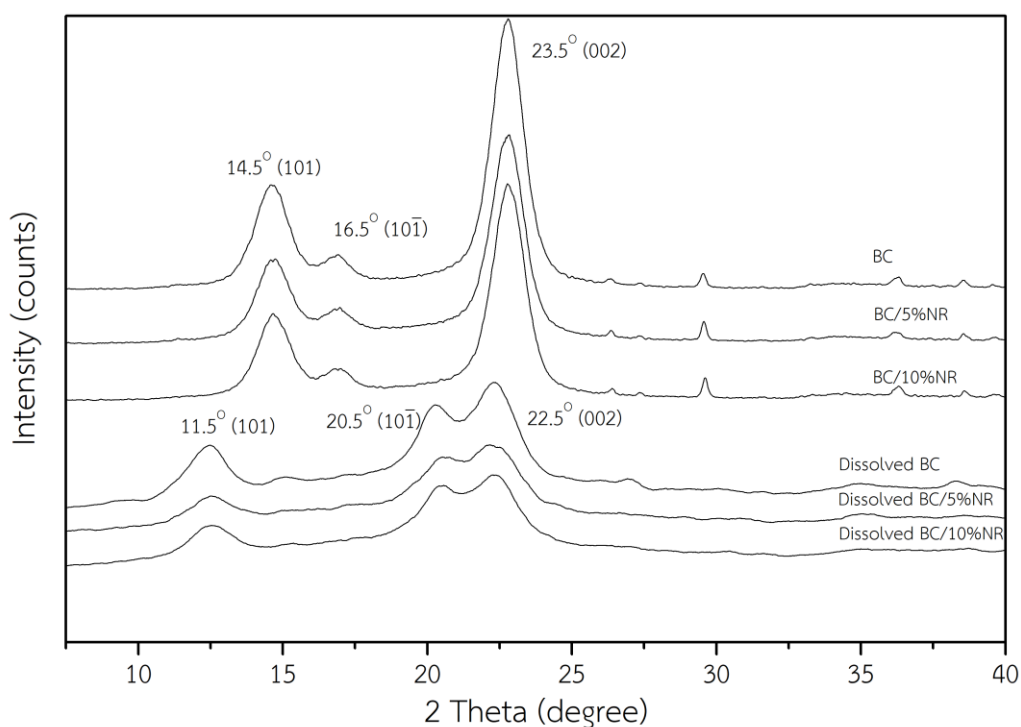


ภาพที่ 4.8 FT-IR spectrum ของ BC, NR, BC/10%NR และ Dissolved BC/10%NR (DBC/10%NR)

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบนเส้นสเปกตรัมของ BC, BC/10%NR, DBC/10%NR และ NR ที่ได้จากการทดสอบ FT-IR

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	สเปกตรัม			
		BC	BC/10%NR	DBC/10%NR	NR
836	C=C-H bending		/	/	/
894	C-O-C stretching β -(1-4)-glycosidic linkages	/	/	/	
1162	C-O-C stretching	/	/	/	
3000-2800	CH_2 , CH_3 stretching	/	/	/	/
3500-3200	-OH stretching	/	/	/	

*หมายเหตุ เครื่องหมาย / แสดงถึงการมีอยู่ของพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นนั้น ๆ



ภาพที่ 4.9 ผลการทดสอบ XRD เปรียบเทียบฟิล์มเซลล์ูโลสจากแบคทีเรียที่ไม่ละลายและละลายในการเติมยางธรรมชาติในอัตราส่วนต่าง ๆ

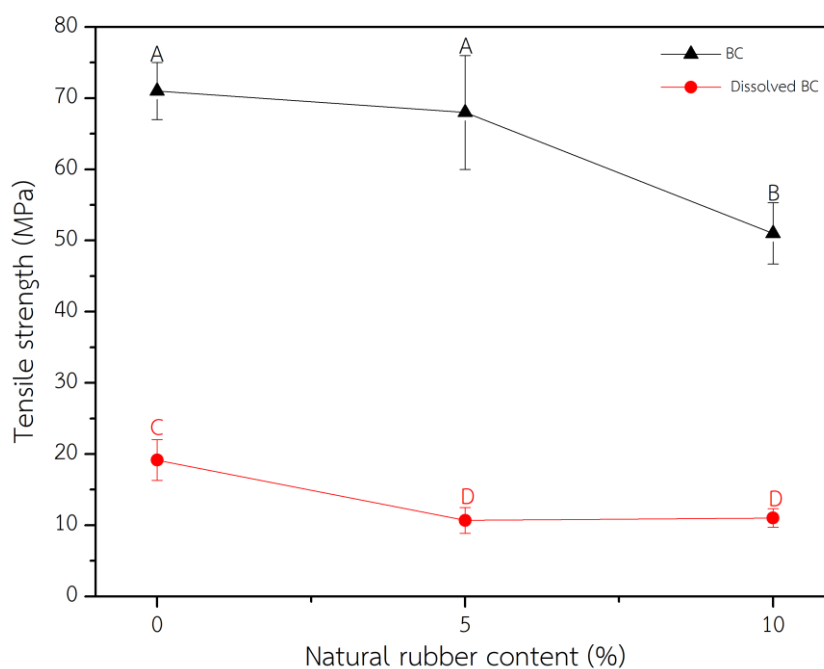
จากผลการทดสอบ XRD ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในภาพที่ 4.9 โดยพิจารณาลักษณะผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม BC และ dissolved BC โครงสร้างลักษณะของผลึกมีการเปลี่ยนแปลงจาก cellulose type I เป็น cellulose type II ซึ่งพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 14.5° (101), 16.5° ($10\bar{1}$) และ 23.5° (002) [6, 43] เปลี่ยนแปลงเป็น 11.5° (101), 20.5° ($10\bar{1}$) และ 22.5° (002) [42, 44] ซึ่งส่งผลทำให้ปริมาณผลึกเปลี่ยนแปลง เมื่อคำนวณหาปริมาณของผลึกด้วยวิธี XRD amorphous subtraction [36] โดยแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก พบว่าปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม BC มีมากกว่า Dissolved BC (DBC) เนื่องจากเมื่อผ่านกระบวนการละลายเซลลูโลสจะส่งผลทำให้ลักษณะโครงสร้างของผลึกเปลี่ยนแปลงไปและส่งผลทำให้ปริมาณผลึกลดลง เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติเพิ่มจะส่งผลให้ความสูงของพีคของ cellulose type I และ cellulose type II ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมยางธรรมชาติ เนื่องจากวิฤภาคของยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นอสัณฐานพอลิเมอร์ เมื่อเติมลงไปในวิฤภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความเป็นผลึกสูงจึงส่งผลให้ความเป็นผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นดังผลในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ปริมาณผลึกของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียในการเติมยางธรรมชาติในอัตราส่วนต่าง ๆ

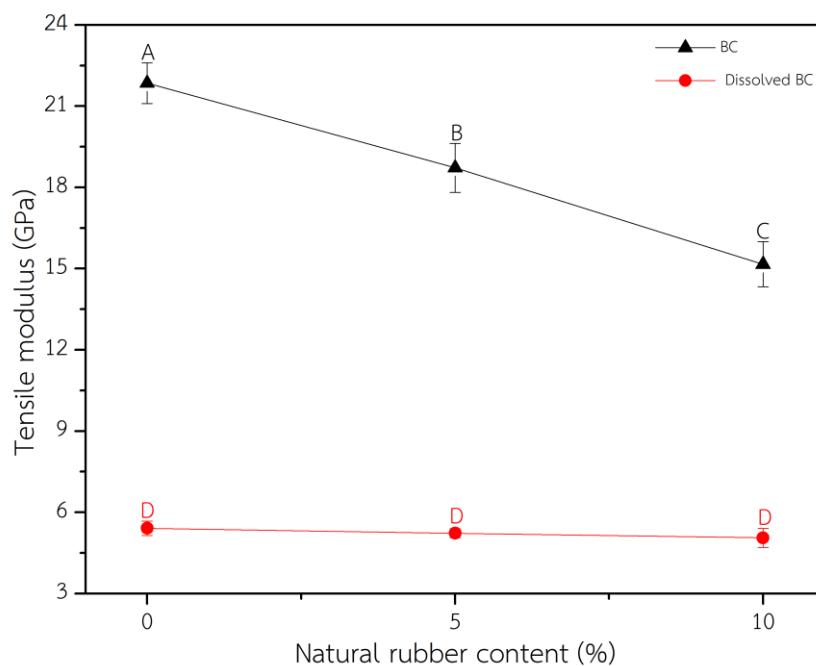
ตัวอย่าง	%Crystallinity
BC	68.3
BC/5%NR	62.6
BC/10%NR	51.1
Dissolved BC	36.4
Dissolved BC/5%NR	30.1
Dissolved BC/10%NR	28.0

สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ จากผลการทดสอบพบว่าค่า tensile strength และ tensile modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงอย่างมากในฟิล์มที่มีการละลายเส้นใยเซลลูโลสดังแสดงในภาพที่ 4.10 และภาพที่ 4.11 โดยในส่วนที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติ ค่า tensile strength และ tensile modulus จะลดลง 50 MPa และ 17 GPa ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการละลาย เนื่องจากเมื่อเซลลูโลสจากแบคทีเรียถูกละลายด้วยตัวทำละลาย ตัวทำละลายจะทำให้สายโซ่ของเซลลูโลสแยกออกจากกัน ส่งผลให้สูญเสียความเป็นผลึก ซึ่งเมื่อนำเซลลูโลสจากแบคทีเรียมาผ่าน

กระบวนการคืนรูป (regenerated) จะทำให้โครงสร้างของผลึกเปลี่ยนแปลงจาก cellulose type I เป็น cellulose type II ซึ่งยืนยันผลได้จากการทดสอบ XRD [34, 42] ส่งผลให้ฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการละลายมีค่าความต้านทานต่อการดึงยึดที่ต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการละลาย เมื่อพิจารณาในส่วนของการเติมยางธรรมชาติลงไปในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าค่า tensile strength และ tensile modulus มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณของยางธรรมชาติในแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น [29] เนื่องจากโดยธรรมชาติแล้ว ยางธรรมชาติมีความต้านทานแรงดึงต่ำ เมื่อเติมลงไปในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความต้านทานแรงดึงสูง ส่งผลให้ความต้านทานแรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น

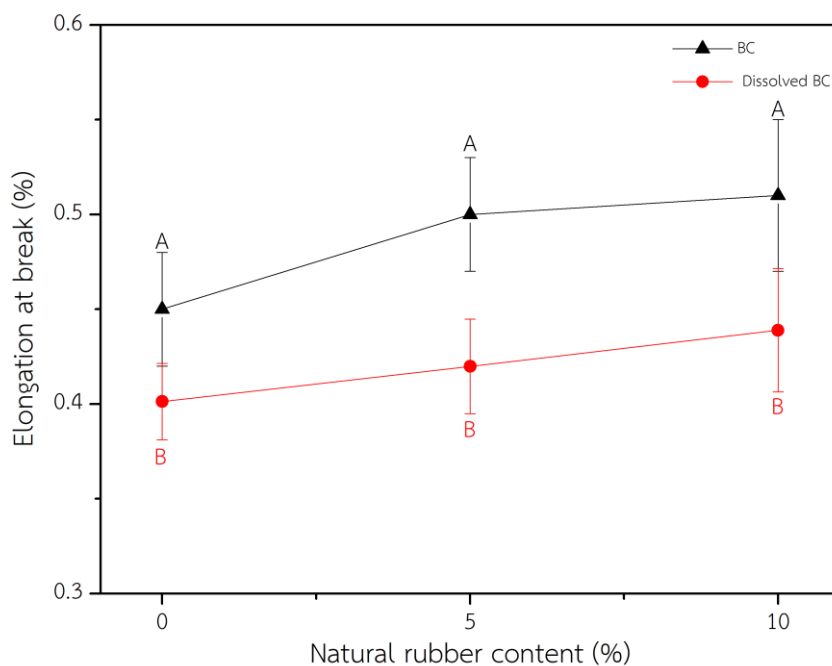


ภาพที่ 4.10 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม



ภาพที่ 4.11 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า tensile modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมต่อค่า elongation at break ดังแสดงในภาพที่ 4.12 พบว่าเมื่อเซลลูโลสจากแบคทีเรียถูกละลายก่อนจะเตรียมเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะมีค่า elongation at break ลดลงเนื่องจากโครงสร้างของเซลลูโลสถูกทำลายหลังจากกระบวนการทำละลาย การเติมยางธรรมชาติส่งผลทำให้ค่า elongation at break เพิ่มขึ้นในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้ง 2 แบบ เป็นผลมาจากวิถุภาคของยางธรรมชาติเป็นส่วนที่มีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งเมื่อเติมลงไปในวิถุภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความยืดหยุ่นต่ำจึงส่งผลทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติมีค่า elongation at break เพิ่มขึ้นแต่เพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญจากผลการทดสอบเชิงสถิติที่เปอร์เซ็นต์ความเชื่อมั่น 95%



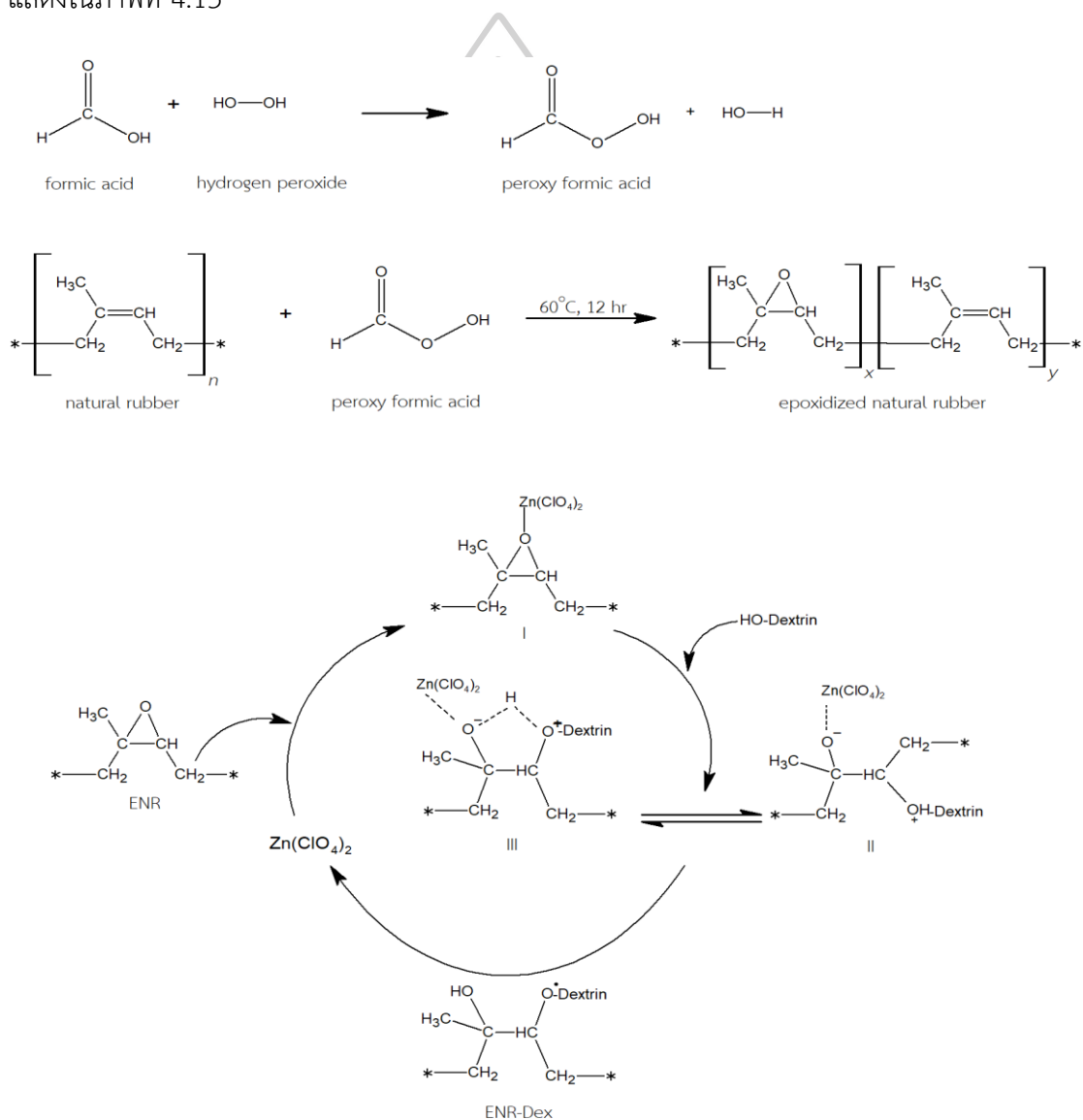
ภาพที่ 4.12 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติและการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีผลต่อค่า elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ ทั้งในแบบ BC dispersion/modified NR dispersion และ BC solution/modified NR dispersion พบว่าฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผ่านการละลาย ให้ผลการทดสอบค่าสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่ผ่านการละลายอย่างมาก ทั้งค่า tensile strength และ tensile modulus ส่งผลให้วัสดุมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD ที่แสดงค่าความเป็นผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ลดลง การเติมยางธรรมชาติลงไปในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมไม่สามารถปรับปรุงความยืดหยุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในแบบ BC solution/modified NR dispersion จึงไม่นำไปผสมกับยางธรรมชาติได้แปรในขั้นตอนต่อไป เนื่องจากวิธีการผสมแบบ BC solution/modified NR dispersion ให้ค่าสมบัติเชิงกลลดลงค่อนข้างมาก กล่าวคือการละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรียส่งผลให้ฟิล์มที่ได้มีความต้านทานต่อแรงดึงยืดลดลงและการเติมยางธรรมชาติลงในฟิล์มยังไม่สามารถปรับปรุงความยืดหยุ่นของฟิล์มได้ เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้ผ่านการละลาย

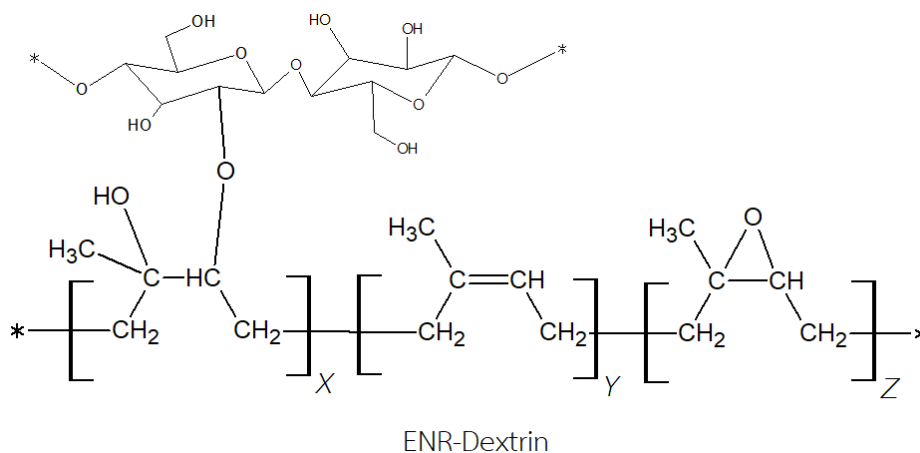
4.5 การเตรียมยางธรรมชาติดัดแปร

4.5.1 ศึกษาโครงสร้างเคมีของยางธรรมชาติดัดแปร

ทำการศึกษากการเตรียมยางธรรมชาติดัดแปร โดยนำยางธรรมชาติในรูปแบบน้ำยางธรรมชาติเหลว (rubber latex) มาสังเคราะห์เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) โดยผ่านปฏิกิริยา in-situ epoxidation ตามด้วยการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันก่โดยการกราฟต์ด้วย dextrin (ENR-Dex) ซึ่งขั้นตอนปฏิกิริยาการสังเคราะห์จากยางธรรมชาติเหลวให้เป็นกลายเป็น dextrin-grafted epoxidized natural rubber (ENR-Dex) สามารถทำนายการเกิดปฏิกิริยาได้ดังแสดงในภาพที่ 4.13

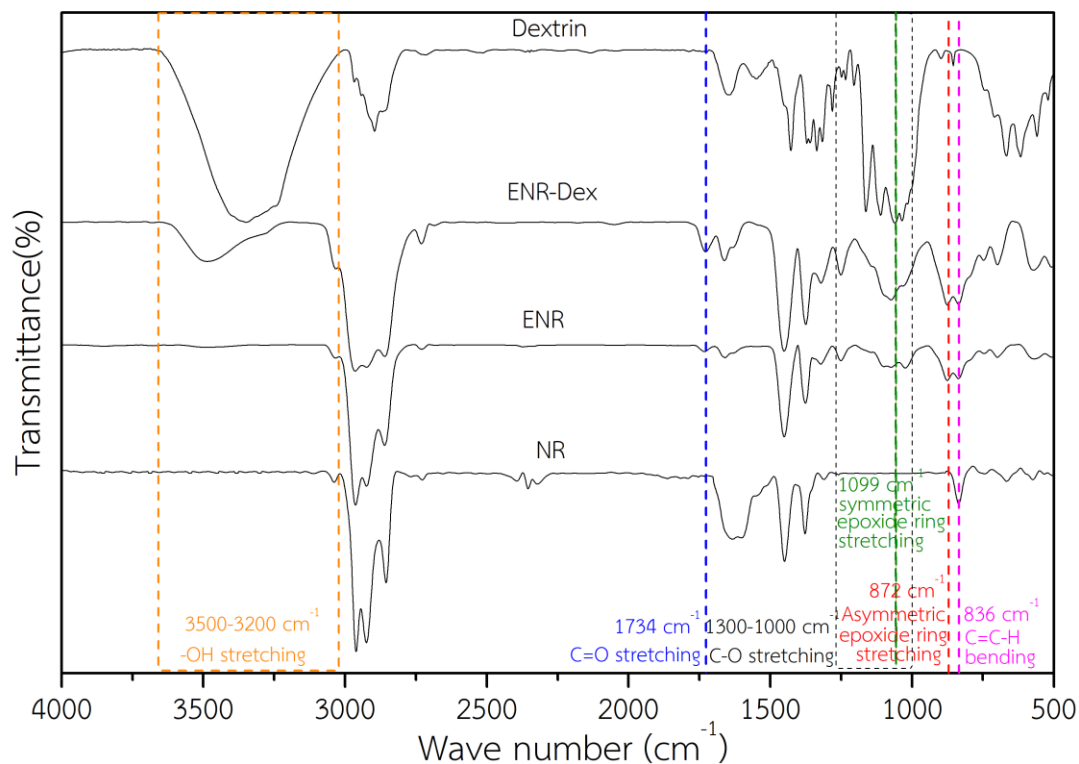


ภาพที่ 4.13 การเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ dextrin ลงบนสายโซ่ ENR [45]



ภาพที่ 4.14 โครงสร้าง ENR-Dextrin

จากผลการทดสอบ FT-IR เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมีของ ENR-Dex แสดงดังภาพที่ 4.15 ยืนยันว่าสามารถเปลี่ยนยางธรรมชาติ (NR) ให้กลายเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ได้จากสเปกตรัมของ ENR จะปรากฏพีคการดูดกลืนของ asymmetric epoxide ring stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 872 cm^{-1} , symmetric epoxide ring stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1099 cm^{-1} [23, 46] ส่วนพีคการดูดกลืนของ C=O stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1734 cm^{-1} เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นซึ่งเป็นการตัดสายโซ่ที่ตำแหน่ง C=C ส่งผลทำให้โมเลกุลของยางบางส่วนมีหมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอนิล โดยอาจจะเกิดเป็นคีโตน (ketone) หรือแอลดีไฮด์ (aldehyde) [46] ซึ่งเมื่อพิจารณาจากพีคการดูดกลืนดังกล่าวเปรียบเทียบกับพีคการดูดกลืนอื่น ๆ พบว่ามีปริมาณที่เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย แสดงว่าสายโซ่โมเลกุลของ ENR ถูกตัดออกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ ENR, ENR-Dex และ dextrin เปรียบเทียบกัน พบว่าสเปกตรัมของ ENR-Dex ปรากฏพีคการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3490 cm^{-1} และพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1068 cm^{-1} มีความสูงเพิ่มขึ้น แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของพีคการดูดกลืน C-O stretching โดยพีคทั้งสองดังกล่าวสัมพันธ์กับสเปกตรัมของ dextrin และ ENR ส่วนพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งอื่น ๆ แสดงในตารางที่ 4.4 ดังนั้นจากผลการทดสอบ FT-IR ยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ยางธรรมชาติให้เป็น ENR-Dex ได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$



ภาพที่ 4.15 สเปกตรัมของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin ที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

ตารางที่ 4.4 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบนสเปกตรัมของ NR, ENR, ENR-dex และ dextrin ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

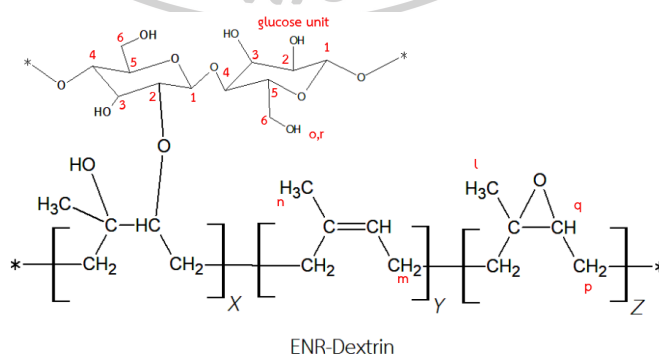
เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน	สเปกตรัม			
		NR	ENR	ENR-Dex	Dextrin
836	C=C-H bending	/	/	/	
872	Asymmetric epoxide ring stretching		/	/	
1300-1000	C-O-C stretching		/	/	/
1250	symmetric epoxide ring stretching		/	/	
1664	C=C stretching	/	/	/	/
1737	C=O stretching		/	/	
3000-2800	CH ₂ , CH ₃ stretching	/	/	/	/
3500-3200	-OH stretching			/	/

*หมายเหตุ เครื่องหมาย / แสดงถึงการมีอยู่ของพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นนั้น ๆ

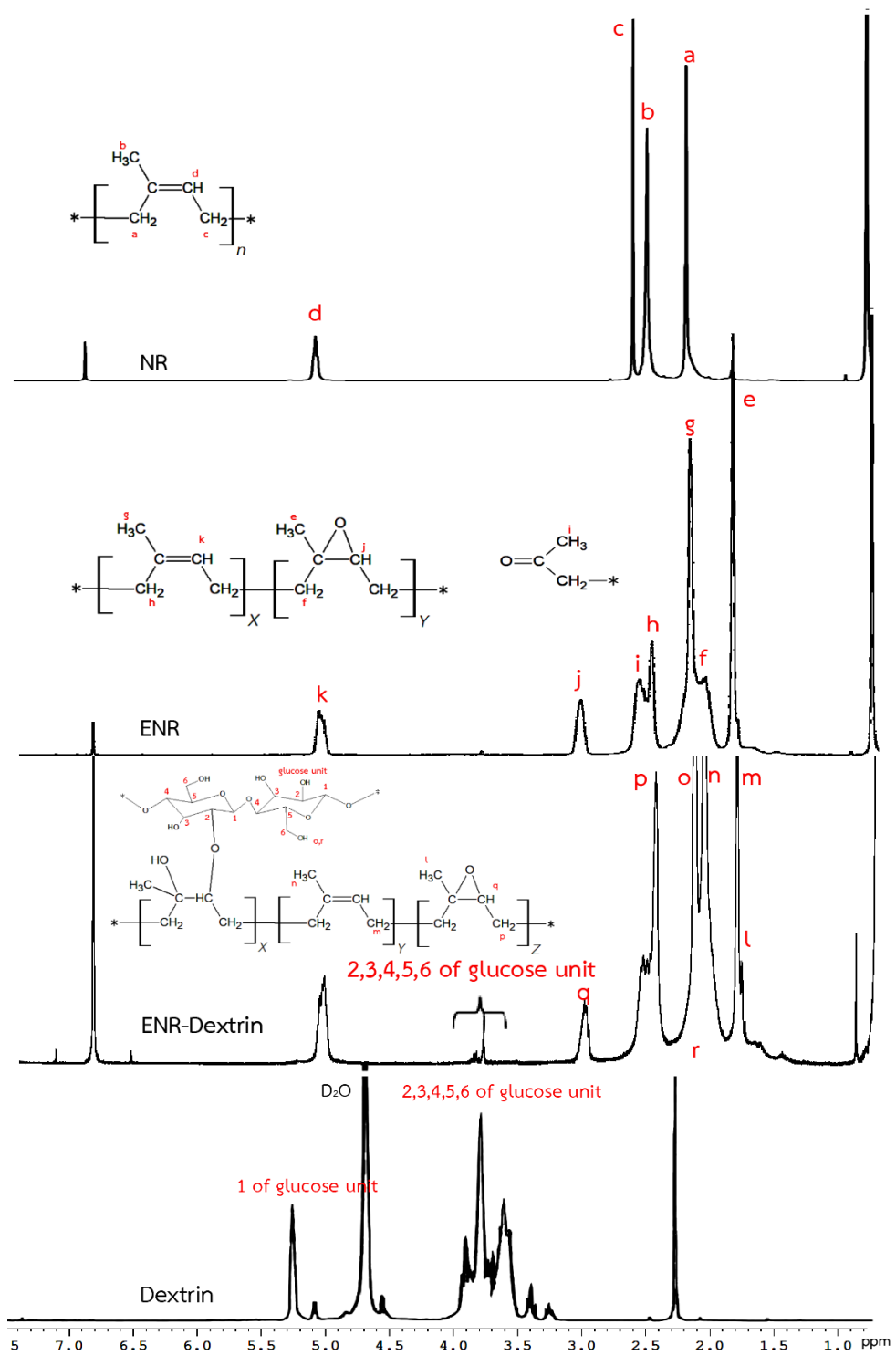
เพื่อยืนยันผลการสังเคราะห์ ENR-Dex จึงนำตัวอย่างดังกล่าวไปทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เมื่อเปรียบเทียบสเปกตรัมของ NR และ ENR ดังแสดงในภาพที่ 4.17 พบสัญญาณโปรตอนของหมู่เอพอกไซด์ที่ตำแหน่ง 2.71 ppm (ตำแหน่ง j) [20, 47] แสดงให้เห็นถึงการมีโครงสร้างของหมู่เอพอกไซด์อยู่ในสายโซ่ และสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 2.19 ppm (ตำแหน่ง i) แสดงถึงโปรตอนที่ติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิล [46] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ FT-IR ว่ามีการตัดสายโซ่เกิดขึ้นในโครงสร้างโมเลกุลของ ENR สำหรับปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ โดยคำนวณจากพีคของสัญญาณโปรตอนของโอลิฟินิกโปรตอนที่ตำแหน่ง 5.14 ppm, $A_{5.14}$ (ตำแหน่ง i) และพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณโปรตอนที่ติดอยู่กับหมู่เอพอกไซด์ที่ตำแหน่ง 2.70, $A_{2.7}$ (ตำแหน่ง j) [18] ดังสมการที่ (1) พบว่า ENR ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์เท่ากับ 39.5%

$$\text{epoxidation (\%mol)} = \frac{A_{2.7}}{A_{2.7} + A_{5.14}} \quad (1)$$

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ ENR และ ENR-Dex พบว่าสเปกตรัมของ ENR-Dex ปรากฏสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 3.69-4.03 เพิ่มขึ้นมา ซึ่งสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่งดังกล่าวสอดคล้องกับสัญญาณโปรตอนที่ปรากฏอย่างชัดเจนบนสเปกตรัมของ dextrin โดยสัญญาณดังกล่าวเป็นสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 2, 3, 4, 5 และ 6 ในหน่วยของกลูโคส [25] นอกจากนี้ยังปรากฏสัญญาณโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 2.09 (ตำแหน่ง o) ซึ่งสอดคล้องกับสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 2.23 ppm (ตำแหน่ง r) บนสเปกตรัมของ dextrin จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ ยืนยันได้ว่าสามารถกราฟต์ dextrin ลงบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ได้



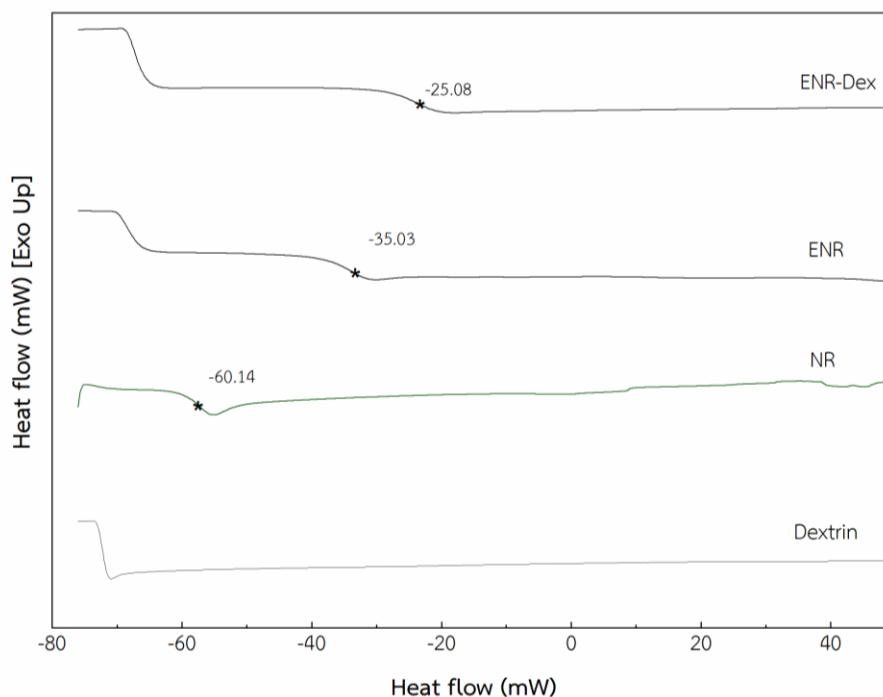
ภาพที่ 4.16 โครงสร้างของ ENR-Dex ที่ระบุตำแหน่งสัญญาณที่สอดคล้องกับสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$



ภาพที่ 4.17 สเปกตรัมของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin จากการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

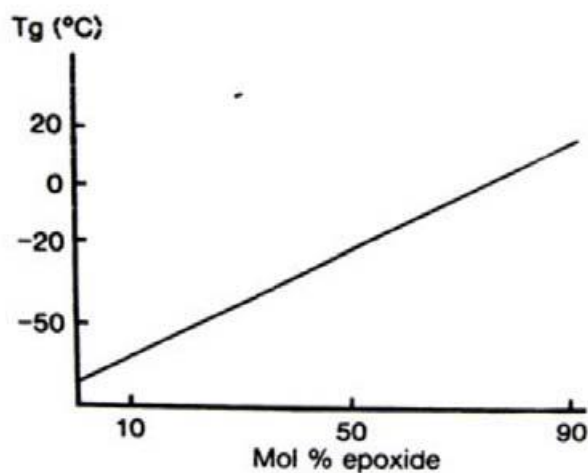
4.5.2 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติดัดแปร

จากผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่ายางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรจะปรากฏเพียงเฉพาะค่า T_g เนื่องจากโดยทั่วไปยางธรรมชาติจะมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นแบบอสัณฐาน [12]



ภาพที่ 4.18 DSC thermogram ของ Dextrin, NR, ENR และ ENR-Dex

จากภาพที่ 4.18 พบว่ายางธรรมชาติมี T_g -60.14 °C เมื่อสังเคราะห์ยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ส่งผลให้ T_g เพิ่มขึ้นเป็น -35.03 °C เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติมีการเปลี่ยนแปลงจากหมู่ C=C ในโครงสร้างไอโซพรีนที่มีความยืดหยุ่นสูงถูกแทนที่ด้วยวงแหวนอีพอกไซด์ที่มีความแข็งที่อ (stiffness) และความเป็นขั้วที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้ระหว่างโมเลกุลมีแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) เพิ่มขึ้น การเคลื่อนไหวของสายโซ่เกิดได้ยาก [15, 18, 48] ส่งผลทำให้ T_g เพิ่มขึ้น โดยทุก ๆ 1 เปอร์เซ็นต์ของการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันส่งผลให้ T_g สูงขึ้น 0.93 °C ซึ่งสามารถนำค่า T_g มาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ในโครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ได้ [20, 48] เมื่อนำค่า T_g มาเปรียบเทียบกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_g กับปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในภาพที่ 4.19 พบว่าจะมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ประมาณ 38% ซึ่งใกล้เคียงกับผลการคำนวณจากการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$



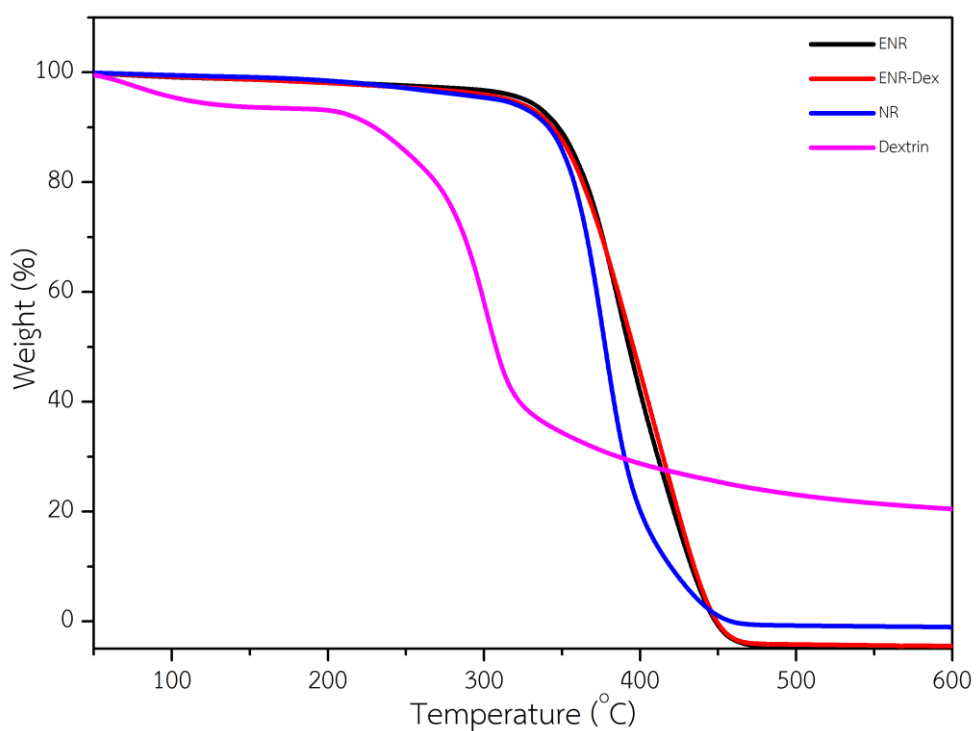
ภาพที่ 4.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_g กับปริมาณหมู่เอพอกไซด์ [48]

เมื่อเปรียบเทียบค่า T_g ของ ENR และ ENR-Dex พบว่าค่า T_g เพิ่มขึ้นจาก -35.03 °C เป็น -25.08 °C เนื่องจากโครงสร้างของ dextrin ที่กราฟต์ลงไปบนสายโซ่ของ ENR มีปริมาณของ หมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ที่แข็งแรงระหว่าง โมเลกุลของ dextrin ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของ ENR-Dex เคลื่อนไหวได้ยาก ค่า T_g จึงเพิ่มขึ้น จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC สามารถยืนยันผลการกราฟต์ dextrin ลงบนยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่สังเคราะห์มาจากยางธรรมชาติได้ และยังสอดคล้องกับผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

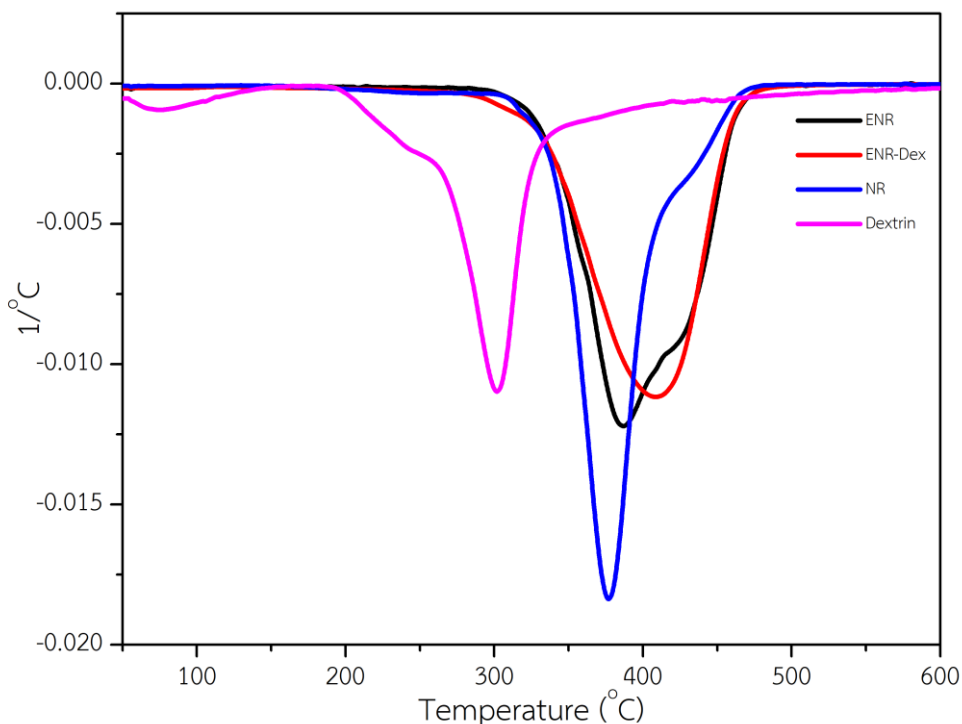
ตารางที่ 4.5 อุณหภูมิ T_g ของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin จากผลการทดสอบสมบัติทาง ความร้อนด้วยเทคนิค DSC

ตัวอย่าง	1 st heat T_g (°C)	2 nd heat T_g (°C)
NR	-61.3	-60.1
ENR	-35.6	-35.0
ENR-Dex	-27.5	-25.1
Dextrin	ไม่ปรากฏ	ไม่ปรากฏ

จากผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA ได้ผล TGA thermogram ดังแสดงในภาพที่ 4.20 พบว่าสมบัติการสลายตัวทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรมีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว ส่วน dextrin พบว่ามีการสลายตัว 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการระเหยออกของน้ำที่อยู่ใน dextrin ส่วนขั้นตอนที่สองเป็นการสลายตัวของหน่วยกลูโคส สังเกตได้จากภาพที่ 4.21



ภาพที่ 4.20 TGA thermogram ของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin



ภาพที่ 4.21 Derivative TGA thermogram ของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin

เมื่อพิจารณาจากกราฟพบว่า dextrin เริ่มสลายตัวทางความร้อนก่อน เมื่อเปรียบเทียบกับ NR, ENR และ ENR-Dex เมื่อสังเคราะห์ยางธรรมชาติให้กลายเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ พบว่า อุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อกราฟ dextrin ลงบนสายโซ่โมเลกุลของ ENR โดยเมื่อพิจารณาจากกราฟ derivative TGA ในภาพที่ 4.21 พบว่า dextrin, NR, ENR และ ENR-Dex มีอุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อน ณ ตำแหน่งที่อัตราเร็วการสลายตัวสูงสุดเท่ากับ 301.8 °C , 377.0 °C , 387.0 °C และ 408.6 °C ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อสังเคราะห์ NR ให้กลายเป็น ENR ความเป็นขั้วของยางเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) ในโครงสร้างโมเลกุล พลังงานที่ใช้ในการสลายตัวทางความร้อนจึงเพิ่มขึ้น และเมื่อกราฟ dextrin บน ENR จะส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการสลายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากภายในโครงสร้างของ dextrin มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก จึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ระหว่างโมเลกุลได้ และคาดว่าเนื่องจากพลังงานในการสลายพันธะ (bond dissociation energy) เป็นพลังงานที่ต้องใช้ในการสลายพันธะเคมีแต่ละพันธะในโมเลกุล [49] เปลี่ยนแปลงจึงส่งผลให้อุณหภูมิในการสลายตัวเพิ่มขึ้น โดยค่าพลังงานสลายพันธะแต่ละชนิดในโมเลกุลต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตัวอย่างค่าพลังงานสลายพันธะแต่ละชนิดในโมเลกุลต่าง ๆ [49]

พันธะ	พลังงานสลายพันธะ (kJ/mol)	พันธะ	พลังงานสลายพันธะ (kJ/mol)	พันธะ	พลังงานสลายพันธะ (kJ/mol)
H-H	436	C-C	347	C=O	736
H-C	414	C=C	611	N=N	418
H-N	389	C-N	305	N-O	222
H-O	464	C=N	615	O-O	142
H-S	368	C-O	360	O=O	498

เมื่อพิจารณาค่าพลังงานการสลายพันธะของ NR และ dextrin มีค่าเท่ากับ 421 และ 385.9 kJ/mol ตามลำดับ [50] พบว่ายางธรรมชาติใช้พลังงานในการสลายพันธะมากกว่า dextrin ส่งผลให้ต้องใช้อุณหภูมิในการสลายตัวที่สูงกว่า และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบ NR, ENR และ ENR-Dex มี T_{onset} , T_{endset} และ T_d ที่เพิ่มขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.7 เนื่องจากความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นส่งผลให้โมเลกุลมีแรงดึงดูดระหว่างขั้วเพิ่มขึ้น การสลายตัวทางความร้อนจึงเกิดช้าลง ดังนั้นจากผลการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของยางธรรมชาติดัดแปร ยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ ENR-Dex ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ และ DSC

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR, ENR, ENR-Dex และ dextrin

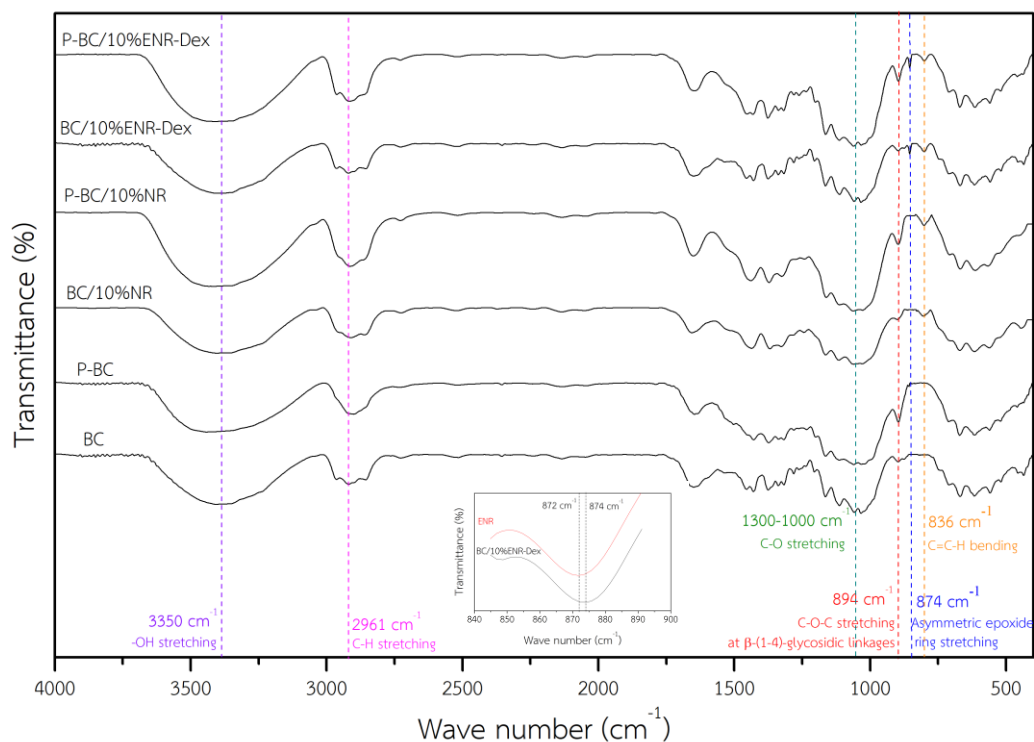
ตัวอย่าง	อุณหภูมิการสลายตัว		
	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	T_d (°C)
NR	357.3	408.2	377.0
ENR	358.8	441.1	387.0
ENR-Dex	361.9	446.4	408.6
Dextrin	280.9	322.0	301.8

4.6 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปรในการผสมแบบ BC dispersion/modified NR dispersion และ BC partial dissolution/modified NR dispersion

การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปรในการผสมแบบ BC dispersion/modified NR dispersion และ BC partial dissolution/modified NR dispersion โดยนำเซลลูโลสจากแบคทีเรียผสมกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรในอัตราส่วนของ BC/NR หรือ BC/ENR-Dex คือ 100:0, 95:5, 90:10, 80:20 และ 70:30 wt% และนำชิ้นงานฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ไปทดสอบโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางกายภาพ สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกล

4.6.1 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR ได้สเปกตรัมดังภาพที่ 4.22 ปรากฏพิกที่ชัดเจนคือ พิกการดูดกลืนคลื่น -OH out of phase blending ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 667 cm^{-1} และ 619 cm^{-1} , C-O-C stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, CH_2 , CH_3 stretching ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ และ -OH stretching ตำแหน่งเลขคลื่น $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ [42, 51] ซึ่งพิกดังกล่าวเป็นพิกเอกลักษณ์ที่ปรากฏบนฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เมื่อพิจารณาในส่วนของการทำ partial dissolution พบว่าโครงสร้างของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีการเปลี่ยนแปลง โดยพิกการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่ง 894 cm^{-1} แสดงการดูดกลืนคลื่นของ C-O-C stretching ที่ตำแหน่ง β -(1-4)-glycosidic linkages ซึ่งพิกดังกล่าวเป็นพิกที่แสดงถึงความเป็นอสัณฐานของเซลลูโลส การนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมไปผ่านกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้พิกดังกล่าวมีความเข้มเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงวัสดุมีความเป็นผลึกลดลงเมื่อผ่านกระบวนการ partial dissolution โดยเซลลูโลสบางส่วนจะมีการเปลี่ยนจาก cellulose type I เป็น cellulose type II [51] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบลักษณะโครงสร้างและความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD



ภาพที่ 4.22 สเปกตรัมของ BC, P-BC, BC/10%NR, P-BC/10%NR, BC/10%ENR-Dex และ P-BC/10%ENR-Dex ที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

เมื่อพิจารณาสเปกตรัมในส่วนที่มีการเติมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร พบว่า สเปกตรัมของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางธรรมชาติ คือ BC/10%NR และ P-BC/10%NR จะปรากฏ พิศการดูดกลืนคลื่น $C=C-H$ bending ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 836 cm^{-1} ซึ่งหมายถึงการมียางธรรมชาติ อยู่ในโครงสร้าง [29, 42, 51] และจะสังเกตเห็นพิศการดูดกลืนคลื่น asymmetric epoxide ring stretching มีการเลื่อน (shift) ไปที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่มากกว่า กล่าวคือ พิศการดูดกลืนคลื่น asymmetric epoxide ring stretching ใน ENR-Dex ปรากฏที่ตำแหน่งเลขคลื่น 872 cm^{-1} การเลื่อนของพิศที่ตำแหน่งดังกล่าวเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ภายในโครงสร้าง คือการเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ระหว่าง BC กับ ENR-Dex เนื่องจากวัสดุทั้งสอง ชนิดมีโครงสร้างที่มีหมู่ $-OH$ และอีกทั้งยังสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) จึงส่งผลให้พิศที่ตำแหน่งเลขคลื่น 872 cm^{-1} เลื่อนไปที่ 874 cm^{-1} [29] จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สามารถยืนยันการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ภายใน โครงสร้างของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้

ตารางที่ 4.8 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญบนสเปกตรัมของ BC, P-BC, BC/10%NR, P-BC/10%NR, BC/10%ENR-Dex และ P-BC/10%ENR-Dex จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR

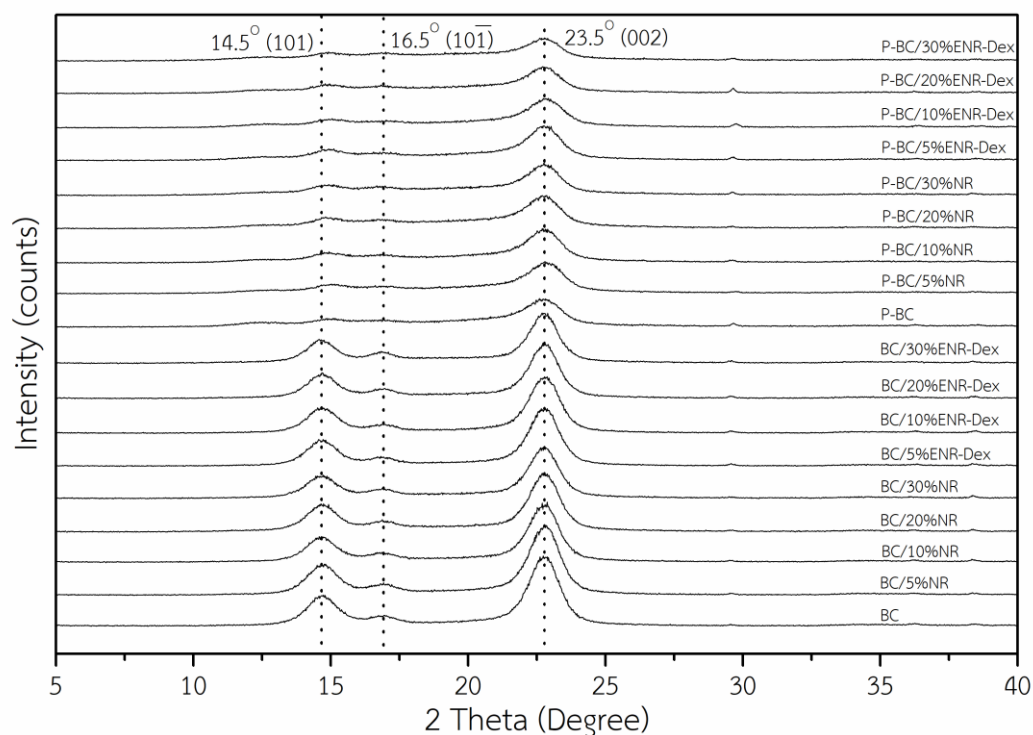
เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	สเปกตรัม						
		BC	P-BC	BC/10%NR	P-BC/10%NR	BC/10%NR	BC/10%ENR-Dex	P-BC/10%ENR-Dex
667, 619	-OH out of phase bending	/	/	/	/	/	/	/
836	C=C-H bending			/	/	/	/	/
874	asymmetric epoxide ring stretching					/	/	/
894	C-O-C stretching at β -(1-4)-glycosidic linkages	/	/	/	/	/	/	/
1300-1000	C-O-C stretching	/	/	/	/	/	/	/
1250	symmetric epoxide ring stretching					/	/	/
1664	C=C stretching			/	/	/	/	/
1737	C=O stretching						/	/
3000-2800	CH ₂ , CH ₃ stretching	/	/	/	/	/	/	/
3500-3200	-OH stretching	/	/	/	/	/	/	/

*หมายเหตุ เครื่องหมาย / แสดงถึงการมีอยู่ของพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นนั้น ๆ

4.6.2 ศึกษาลักษณะและปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาลักษณะโครงสร้างและปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ศึกษาโดยเทคนิค XRD จาก XRD pattern ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้งฟิล์มที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution และฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการ partial dissolution แสดงดังภาพที่ 4.23 พบลักษณะกราฟที่แสดงพีคที่ตำแหน่ง 2θ คือ 14.5° (101), 16.5° ($10\bar{1}$) และ 23.5° (002) เมื่อพิจารณาความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 14.5° (101), 16.5° ($10\bar{1}$) และ 23.5° (002) [6, 43] พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution จะมีความสูงของพีคลดลง เนื่องจากกระบวนการ partial dissolution ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกบางส่วน ซึ่งเมื่อคำนวณหาปริมาณผลึกของ

ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธี XRD amorphous subtraction [36] แสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่า ปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution มีปริมาณลดลง



ภาพที่ 4.23 XRD pattern ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร

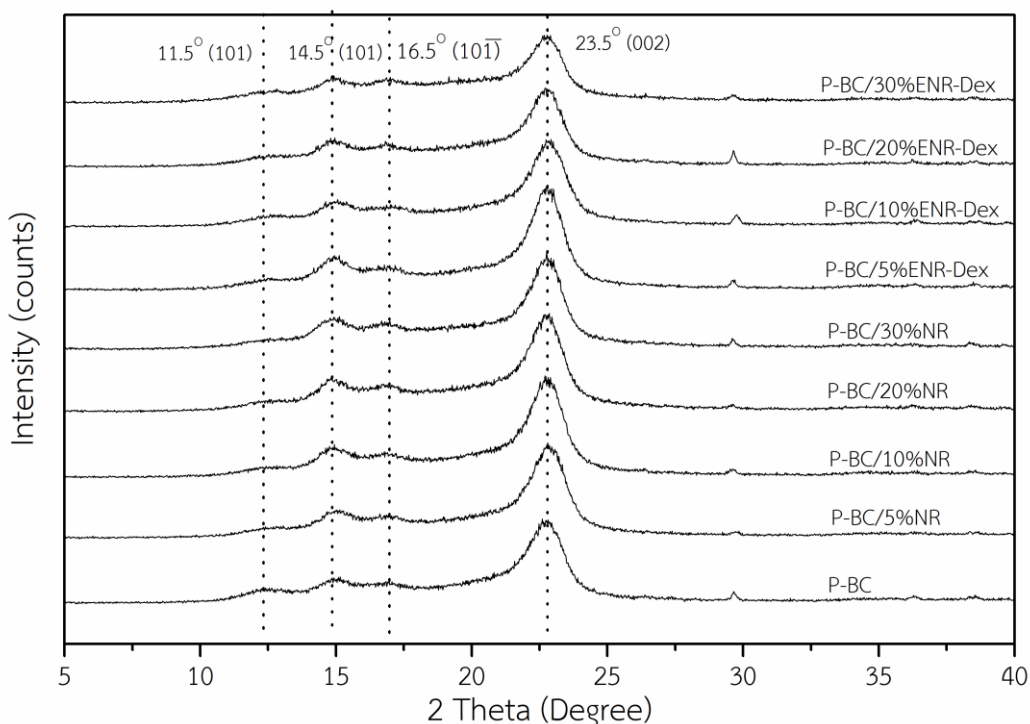
เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรที่เติมลงไปในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าปริมาณของยางที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสูงของพีคที่แสดงความเป็นผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลง เนื่องจากวิฤภาคของยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นอสัณฐานพอลิเมอร์ เมื่อเติมลงไปในเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความเป็นผลึก จึงส่งผลให้ความเป็นผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.9 ในส่วนของการเปรียบเทียบชนิดยางที่เติมลงไปในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ส่งผลต่อปริมาณผลึก การเติมยางธรรมชาติดัดแปรจะส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นผลึกมากกว่าการเติมยางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติดัดแปรมีความเป็นขั้วเพิ่มมากขึ้นและสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ระหว่างสายโซ่ ส่งผลให้เกิดความเข้ากันได้ดีกับวิฤภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรีย และยางธรรมชาติดัดแปรยังสามารถกระจายตัวในวิฤภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรียได้ดีทำให้การจัดเรียงตัวของเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียเกิดได้ดีกว่าในระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติสอดคล้องกับผลการทดสอบ SEM ส่งผลให้ปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจึง

สูงกว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางธรรมชาติ จากตารางที่ 4.9 คือ BC/30%ENR-Dex มีปริมาณผลึก 59% ซึ่งสูงกว่า BC/30%NR ที่มีปริมาณผลึก 55%

ตารางที่ 4.9 ปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปร

ชนิดและปริมาณยาง	%Crystallinity	
	Non-partial dissolved (BC)	Partial dissolved (P-BC)
0%	71	48
5%NR	67	46
10%NR	60	44
20%NR	58	42
30%NR	55	38
5%ENR-Dex	73	49
10%ENR-Dex	69	47
20%ENR-Dex	67	44
30%ENR-Dex	59	39

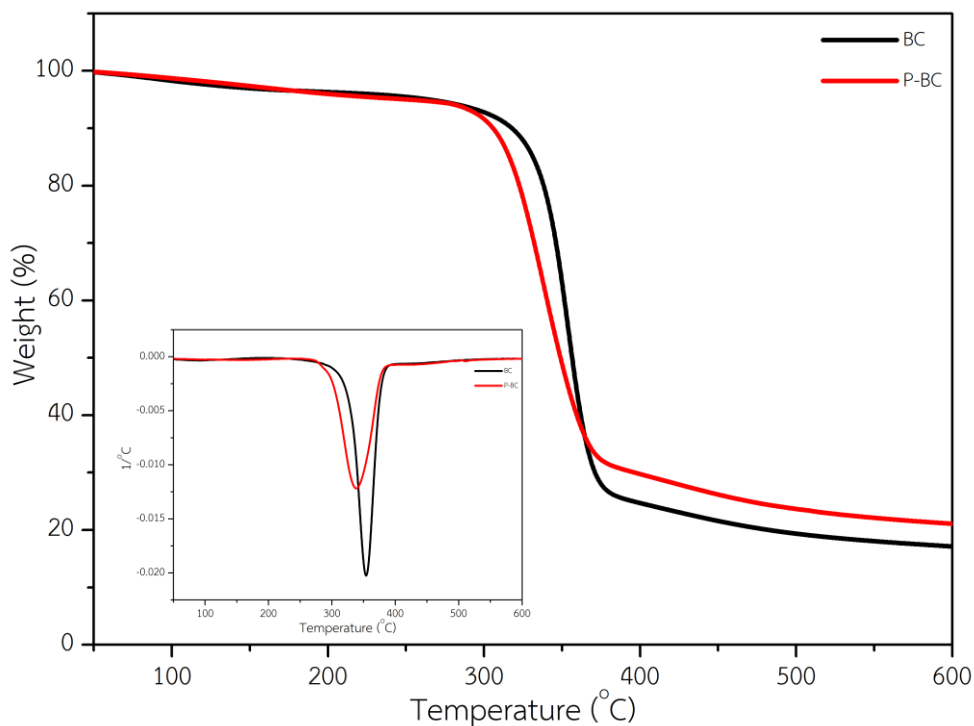
เมื่อพิจารณาผลการทดสอบ XRD ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution ในภาพที่ 4.24 จะพบพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 14.5° (101), 16.5° ($10\bar{1}$) และ 23.5° (002) [6, 43] เหมือนกับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ผ่านกระบวนการ partial dissolution แต่จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 11.5° (101) เพิ่มขึ้น เนื่องจากในกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลต่อโครงสร้างผลึกบางส่วนของฟิล์ม โดยโครงสร้างผลึกบางส่วนโดยเฉพาะบริเวณผิวของเส้นใยเซลลูโลสเปลี่ยนแปลงจาก cellulose type I เป็น cellulose type II ซึ่งพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 14.5° (101), 16.5° ($10\bar{1}$) และ 23.5° (002) [6, 43] เปลี่ยนเป็น 11.5° (101), 20.5° ($10\bar{1}$) และ 22.5° (002) [42, 44] ซึ่งกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้เกิดการละลายเส้นใยเซลลูโลสแค่บางส่วน ดังนั้นโครงสร้างของผลึกจึงเปลี่ยนแปลงบางส่วน ซึ่งเมื่อโครงสร้างผลึกเปลี่ยนแปลงจึงส่งผลต่อความเป็นผลึกและสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม [34, 42]



ภาพที่ 4.24 กราฟ XRD ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคมีเรียกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติตัดแปรที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution

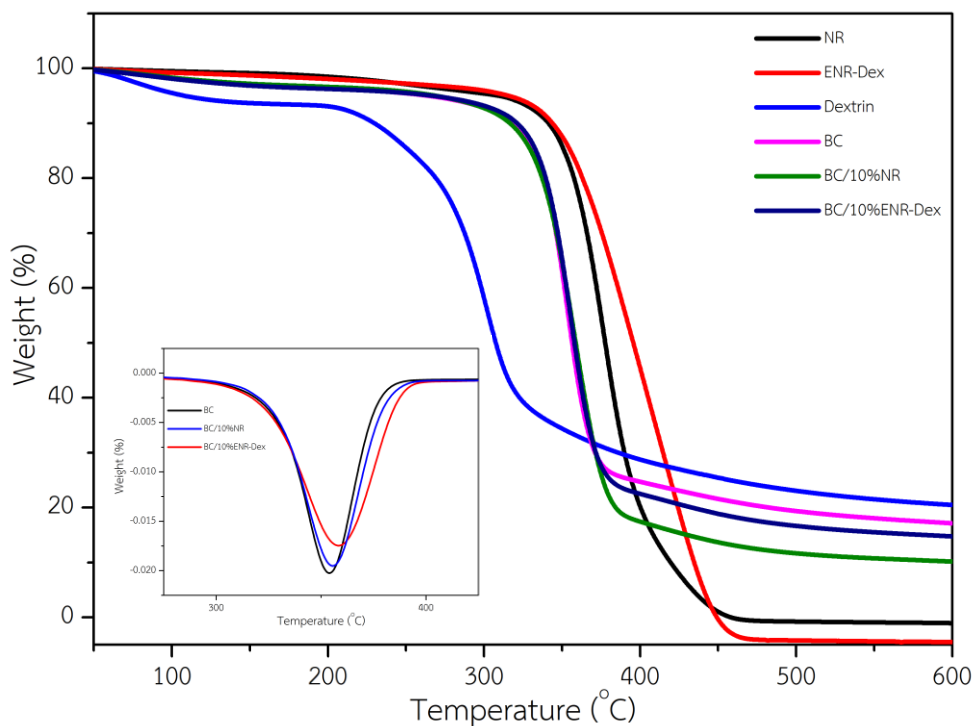
4.6.3 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค TGA

เมื่อนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง TGA ทำให้ได้กราฟการสลายตัวทางความร้อนในภาพที่ 4.25 เมื่อเปรียบเทียบอิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution พบว่าฟิล์มเซลลูโลสที่ผ่านการกระบวนการ partial dissolution จะมีเสถียรภาพทางความร้อนลดลง ซึ่งกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลโดยตรงต่อโครงสร้างผลึก [52, 53] โดยโครงสร้างและปริมาณผลึกที่เปลี่ยนแปลงจะส่งผลทำให้การสลายตัวทางความร้อนมีแนวโน้มเกิดได้เร็วขึ้น ซึ่ง BC และ P-BC มีอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}) ที่ 339.3 °C และ 315.9 °C ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (T_d) ของ BC และ P-BC เกิดขึ้นที่ 354.0 °C และ 338.3 °C ตามลำดับ ดังนั้นเมื่อนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมผ่านกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ลดลง



ภาพที่ 4.25 อิทธิพลของการทำ partial dissolution ที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

จาก TGA thermogram ดังภาพที่ 4.26 แสดงถึงอิทธิพลของชนิดยางที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ dextrin พบว่ามีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ NR และเมื่อกราฟต์ dextrin บนสายโซ่ ENR กลับพบว่ายาง ENR-Dex มีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเติมยางธรรมชาติดัดแปร (ENR-Dex) ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม จึงส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติม ENR-Dex ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole interaction) และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ระหว่างสายโซ่ [29] ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับ ENR-Dex ส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการสลายพันธะ (bond dissociation energy) [49] เพิ่มขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบเสถียรภาพทางความร้อนของ BC/10%ENR-Dex และ BC/10%NR พบว่า BC/10%ENR-Dex มีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวทางความร้อน (T_{onset}) และอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (T_d) สูงกว่า BC/10%NR โดยจะสังเกตเห็นอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้อย่างชัดเจนในอัตราส่วนยาง ENR-Dex ที่ 30 wt% ในตารางที่ 4.10

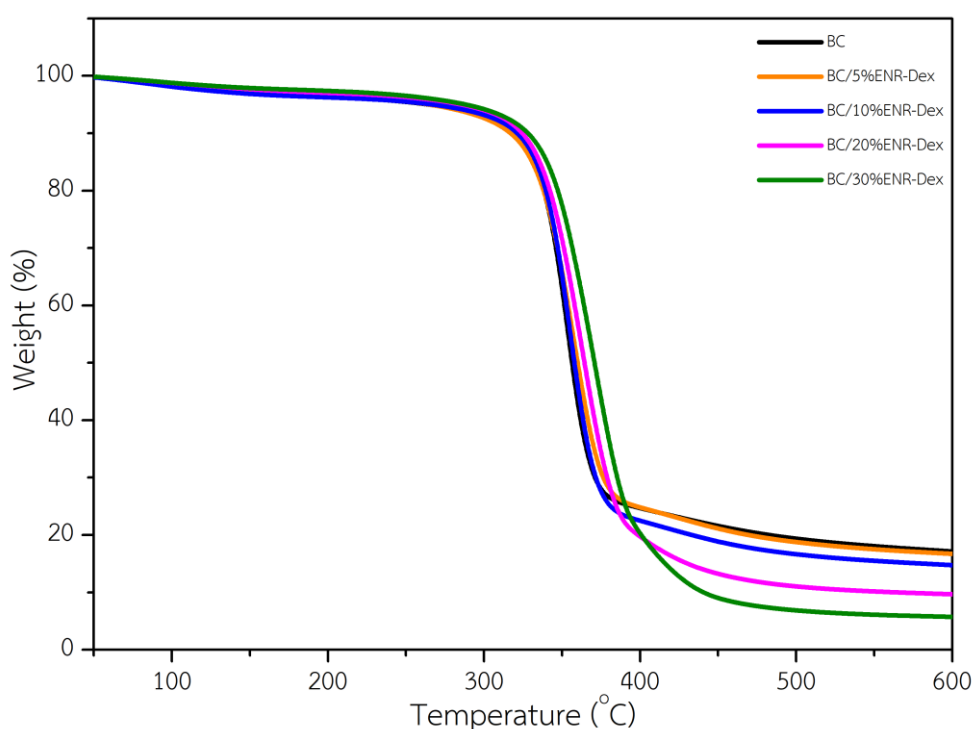


ภาพที่ 4.26 อิทธิพลของชนิดของยางที่เติมในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน

ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่าง	อุณหภูมิการสลายตัว			ตัวอย่าง	อุณหภูมิการสลายตัว		
	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _d (°C)		T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _d (°C)
BC	339.3	370.8	354.0	P-BC	315.9	366.2	338.3
BC/5%NR	336.0	371.1	356.4	P-BC/5%NR	319.0	371.1	341.7
BC/10%NR	338.7	379.0	358.5	P-BC/10%NR	320.9	374.4	342.5
BC/20%NR	341.1	385.6	364.3	P-BC/20%NR	319.2	384.4	343.0
BC/30%NR	344.0	390.4	366.3	P-BC/30%NR	322.5	389.5	345.0
BC/5%ENR-Dex	339.7	376.0	357.7	P-BC/5%ENR-Dex	313.4	367.9	335.7
BC/10%ENR-Dex	340.1	373.7	359.3	P-BC/10%ENR-Dex	314.8	366.8	336.8
BC/20%ENR-Dex	341.4	386.8	365.5	P-BC/20%ENR-Dex	319.2	384.4	346.5
BC/30%ENR-Dex	347.7	399.3	371.0	P-BC/30%ENR-Dex	326.3	397.4	348.7

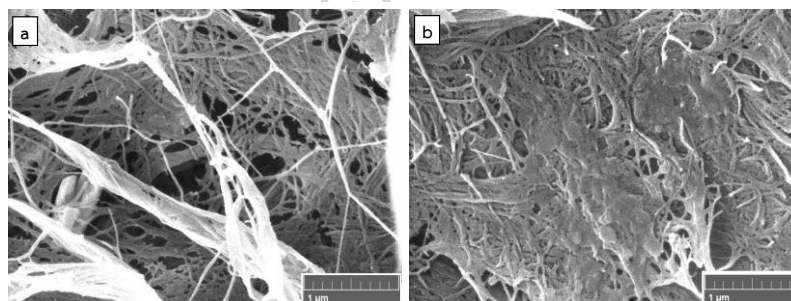
พิจารณาอิทธิพลของปริมาณการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าเมื่อปริมาณของ ENR-Dex เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น จาก TGA thermogram แสดงดังภาพที่ 4.27 จะสังเกตเห็นว่าอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้นตามตารางที่ 4.10 โดยอุณหภูมิเริ่มสลายตัวทางความร้อน (T_{onset}) ของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียคือ 339.3 °C เพิ่มขึ้นเป็น 347.7 °C เมื่อเติมยางธรรมชาติดัดแปรปริมาณ 30 wt% เนื่องจากยางธรรมชาติดัดแปรที่สังเคราะห์ขึ้นมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าทั้ง NR และ BC ส่งผลให้เมื่อเติมลงในวัสดุของ BC จึงทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติ พบว่าปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้อุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อน (T_d) เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม สามารถยืนยันความเข้ากันระหว่างวัสดุเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร ซึ่งสอดคล้องกับผลการพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค FT-IR



ภาพที่ 4.27 อิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

4.6.4 ศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

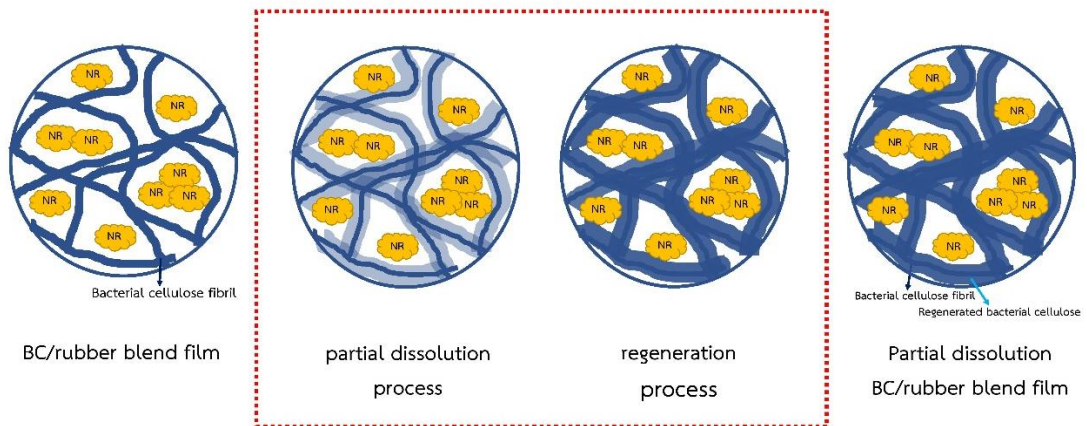
จากผลการศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรในภาพที่ 4.28 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution ต่อโครงสร้างสัณฐานวิทยาของตัวอย่างชิ้นงาน BC เปรียบเทียบกับ P-BC พบว่าเมื่อฟิล์มผ่านกระบวนการ partial dissolution จะทำให้เส้นใยเซลลูโลสบางส่วนถูกละลาย ซึ่งเมื่อผ่านการคืนรูป (regenerated) จะส่งผลให้บริเวณผิวของเส้นใยในส่วนที่ถูกละลายเกิดการเชื่อมติดกันโดย interfacial ระหว่างเส้นใยเซลลูโลสเกิดได้มากขึ้น ฟิล์มเซลลูโลสจึงมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มเซลลูโลสที่ไม่ผ่านกระบวนการ partial dissolution



ภาพที่ 4.28 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

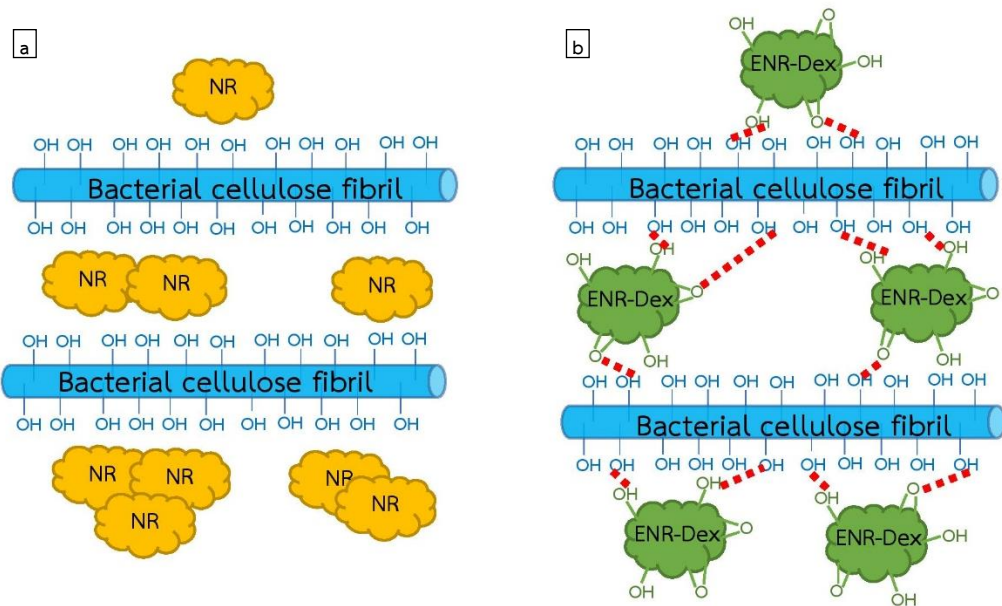
a) ฟิล์ม BC b) ฟิล์ม P-BC

ภาพที่ 4.29 แสดงภาพจำลองอิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution ที่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม โดยภาพดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเชื่อมต่อของภูมิภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับภูมิภาคของยางเกิดขึ้นได้ค่อนข้างต่ำในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ผ่านกระบวนการ partial dissolution เมื่อนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาผ่านกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้บริเวณที่ผิวของเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียเกิดการละลายบางส่วน หลังจากนั้นเมื่อนำไปผ่านการคืนรูป (regenerated) จะทำให้เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ถูกละลายเกิดการคืนรูปและจึงส่งผลทำให้เซลลูโลสที่ผ่านการคืนรูปดังกล่าวเกิดการเชื่อมติดระหว่างเส้นใยของเซลลูโลสกับยาง จึงส่งผลทำให้การเชื่อมต่อของภูมิภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับภูมิภาคของยางเกิดได้ดีขึ้น อีกทั้งยังเป็นการลดช่องว่างระหว่างเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยาง ซึ่งอาจส่งผลทำให้การส่งผ่านแรงระหว่างภูมิภาคทั้งสองมีแนวโน้มเกิดได้ดียิ่งขึ้นเมื่อวัสดุผสมได้รับแรงทางกล



ภาพที่ 4.29 ภาพจำลองอิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และ regeneration ที่ส่งผลต่อสัมประสิทธิ์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

พิจารณาภาพที่ 4.30 ภาพจำลองการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างวัฏภาคของ เซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร ซึ่งโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลส จากแบคทีเรียจะมีหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วสูง กล่าวคือบริเวณที่ผิวของเส้นใยเซลลูโลสจาก แบคทีเรียจะประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นจำนวนมาก ซึ่งเมื่อเติมยางธรรมชาติในวัฏภาค ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะส่งผลทำให้ยางมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากยางธรรมชาติเป็น พอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว เมื่อเติมลงไปในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความเป็นขั้วสูง จึงส่งผลให้ ยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อสังเคราะห์ยาง ธรรมชาติให้กลายเป็นยางธรรมชาติดัดแปร พบว่ายางธรรมชาติดัดแปรมีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น เป็น ผลมาจากการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันในยางธรรมชาติให้กลายเป็นหมู่ไอพอกไซด์ อีกทั้งยังมีการกราฟต์เดก ตรินที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติไอพอกไซด์ ส่งผลทำให้เมื่อเติมยางธ รรมชาติดัดแปรในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ทั้งสองวัฏภาคจะสามารถเกิดอันตรกิริยา (interaction) ได้ คือ แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole - dipole interaction) และพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonding) ดังนั้นการเติมยางธรรมชาติดัดแปรจะส่งผลทำให้มีความเข้ากันได้กับ เซลลูโลสจากแบคทีเรียมากกว่าการเติมยางธรรมด



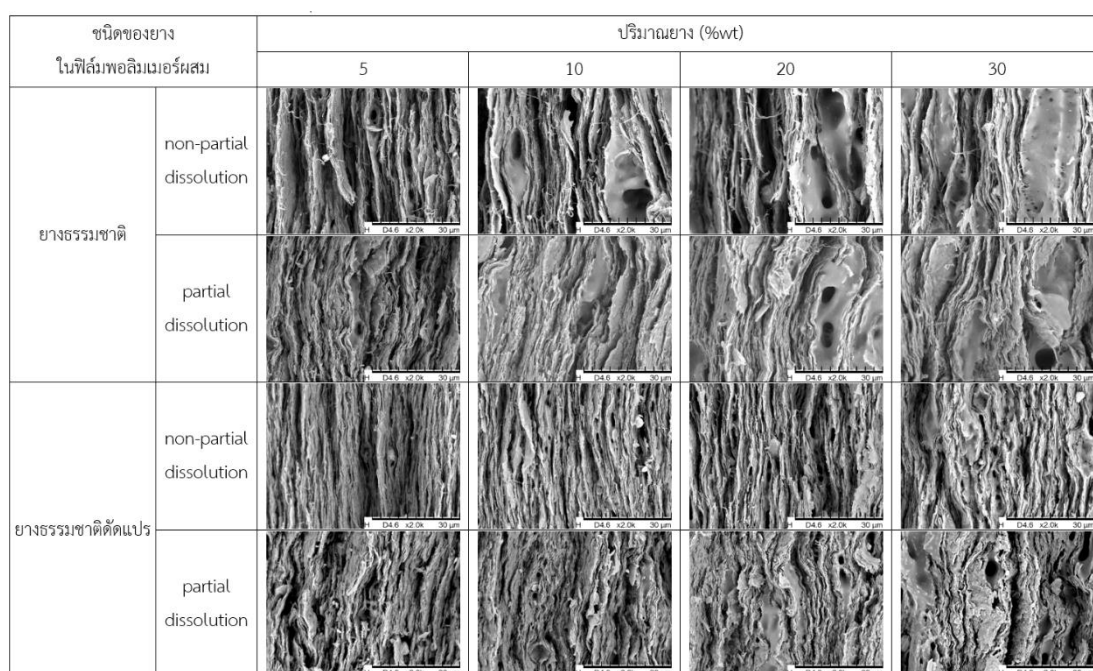
ภาพที่ 4.30 ภาพจำลองการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างวัฏภาคของ a) เซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติและ b) เซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของปริมาณยางที่มีต่อโครงสร้างพื้นฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าการเพิ่มปริมาณยางจะส่งผลให้ยางมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันมากยิ่งขึ้น สังเกตได้จาก BC/5%NR, BC/10%NR, BC/20%NR และ BC/30%NR ตามลำดับ เนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วยางเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วเมื่อเติมลงไปในวัฏภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความเป็นขั้วสูง ส่งผลให้วัฏภาคทั้งสองมีความเข้ากันได้ต่ำ เมื่อปริมาณของยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น ยางจะมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันมากยิ่งขึ้น แต่เมื่อมีการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติดัดแปรที่มีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น พบว่ายางธรรมชาติดัดแปรสามารถกระจายตัวได้ดีในวัฏภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรีย สังเกตได้จากฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปรเมื่อเปรียบเทียบการเติมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนเดียวกัน พบว่ายางธรรมชาติดัดแปรมีแนวโน้มที่จะการกระจายตัวในวัฏภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรียได้ดีกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากความเป็นขั้วของยางธรรมชาติดัดแปรที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ FT-IR ที่แสดงให้เห็นถึงการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างวัฏภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร และสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ที่แสดงถึงการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มที่ดีขึ้น

การศึกษาอิทธิพลของกระบวนการทำ partial dissolution ต่อฟิล์มพอลิเมอร์ผสม โดยพิจารณาอัตราส่วนของยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เท่ากัน พบว่ากระบวนการ partial dissolution

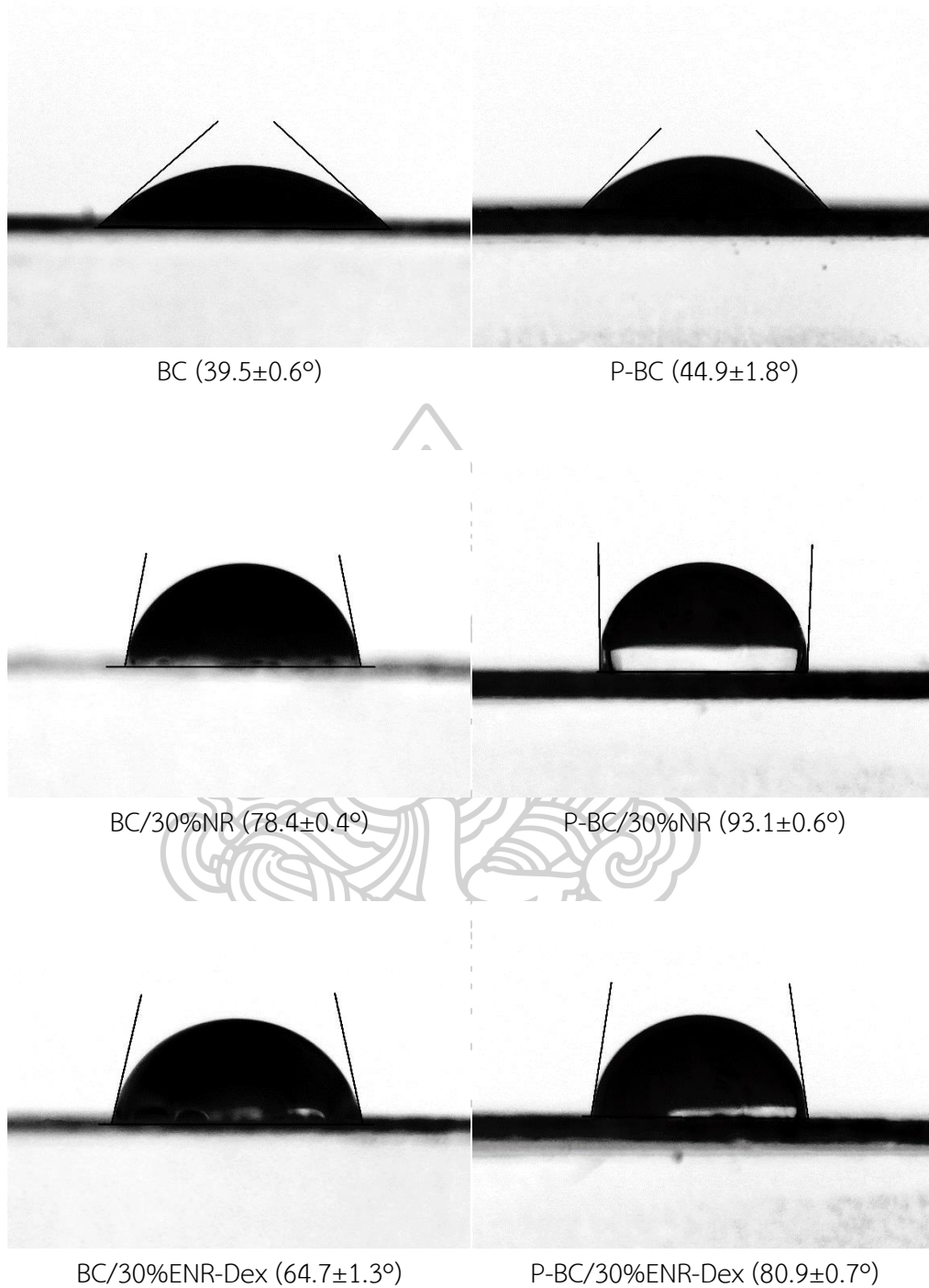
ส่งผลให้เซลลูโลสจากแบคทีเรียมีแนวโน้มที่จะเชื่อมต่อกับวัฏภาคของยางได้ดีขึ้น สังเกตได้จากภาพโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม



4.6.5 ศึกษาสมบัติความเป็นขั้วของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยการวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำ (water contact angle)

สมบัติความเป็นขั้วของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ศึกษาโดยการวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวฟิล์มวัตถุตัวอย่าง จากภาพที่ 4.31 พบว่าเมื่อปริมาณของยางในฟิล์มเซลลูโลสแบคทีเรียเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสที่ผิวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติ [12] และยางธรรมชาติดัดแปรมีความเป็นขั้วต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความเป็นขั้วสูง ดังนั้นเมื่อเติมวัฏภาคของยางที่มีความเป็นขั้วต่ำ ลงในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความเป็นขั้วสูง ค่ามุมสัมผัสที่ผิวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจึงเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในตารางที่ 4.12



ภาพที่ 4.31 ตัวอย่างค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม BC, P-BC, BC/30%NR, P-BC/30%NR, BC/30%ENR-Dex และ P-BC/30%ENR-Dex

เมื่อพิจารณาอิทธิพลชนิดของยางที่เติมในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติมีค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิวมากกว่า แสดงให้เห็นถึงมีความเป็นขี้ที่ผิวต่ำกว่า แต่เมื่อ

ปรับปรุงความเป็นขั้วของยางธรรมชาติให้กลายเป็นยางธรรมชาติดัดแปร พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางธรรมชาติดัดแปรจะมีค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิวลดลง เนื่องจากฟิล์มมีความเป็นขั้วเพิ่มมากขึ้น [18, 23, 54] ส่งผลให้ความเข้ากันระหว่างเซลล์โลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปรเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการทำ partial dissolution พบว่าฟิล์มมีค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิวมากขึ้น กล่าวคือความเป็นขั้วที่ผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลง เนื่องมาจากการทำ partial dissolution จะเกิดขึ้นบริเวณผิวของเส้นใยเซลลูโลส โดยเมื่อพิจารณาที่ผิวเส้นใยของเซลลูโลส (cellulose fibril) พบว่ากระบวนการ partial dissolution จะทำให้บริเวณผิวเส้นใยเกิดการละลายและเมื่อนำไปคืนรูป (regenerated) จะส่งผลให้บริเวณผิวเส้นใยที่ผ่านการคืนรูปมีความขรุขระเพิ่มขึ้น และเมื่อนำไปทดสอบมุมสัมผัสน้ำที่ผิวจะพบว่าฟิล์มมีค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิวมากขึ้น ถึงแม้ว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จะผ่านกระบวนการกดอัด (compression) โดยกระบวนการดังกล่าวจะสามารถทำให้โครงสร้างสัณฐานในระดับแมโคร (macro scale) มีความเรียบเพิ่มขึ้น แต่เมื่อพิจารณาในระดับไมโครและนาโน (micro/nano scale) พบว่ากระบวนการกดอัดไม่สามารถทำให้ความเรียบบริเวณผิวของเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นกระบวนการ partial dissolution จะทำให้บริเวณผิวของเส้นใยมีความขรุขระมากขึ้น ส่งผลให้เมื่อนำไปทดสอบค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวฟิล์ม ค่ามุมสัมผัสจึงเพิ่มขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ค่ามุมสัมผัสน้ำที่ผิว (water contact angle) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

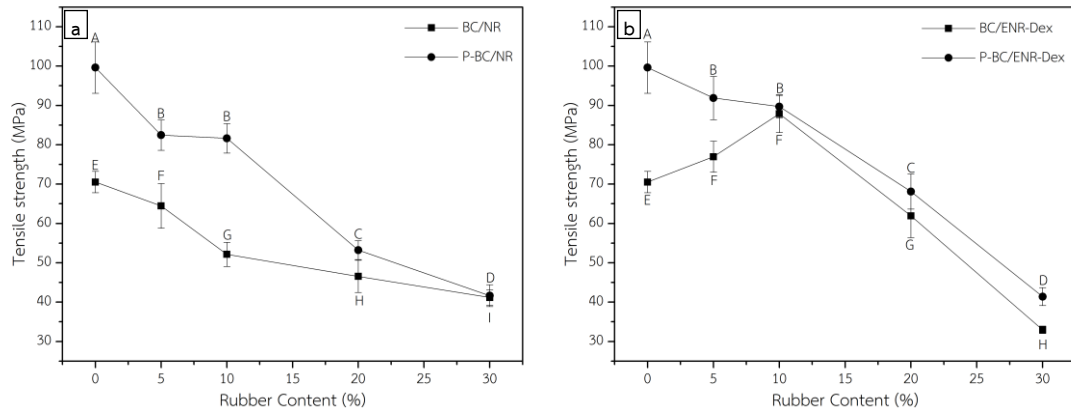
ปริมาณและชนิดยาง	Contact angle (degree)	
	Non-partial dissolved (BC)	Partial dissolved (P-BC)
0%	39.5±0.6	44.9±1.8
5%NR	58.9±1.8	64.4±2.4
10%NR	67.2±0.7	75.6±1.1
20%NR	71.9±1.2	84.0±0.7
30%NR	78.4±0.4	93.1±0.6
5%ENR-Dex	49.9±2.2	56.4±2.2
10%ENR-Dex	56.4±1.2	70.0±1.1
20%ENR-Dex	64.7±0.8	77.3±0.8
30%ENR-Dex	74.6±1.3	80.9±0.7

4.6.6 ศึกษาสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile test) มาตรฐาน ASTM D-882

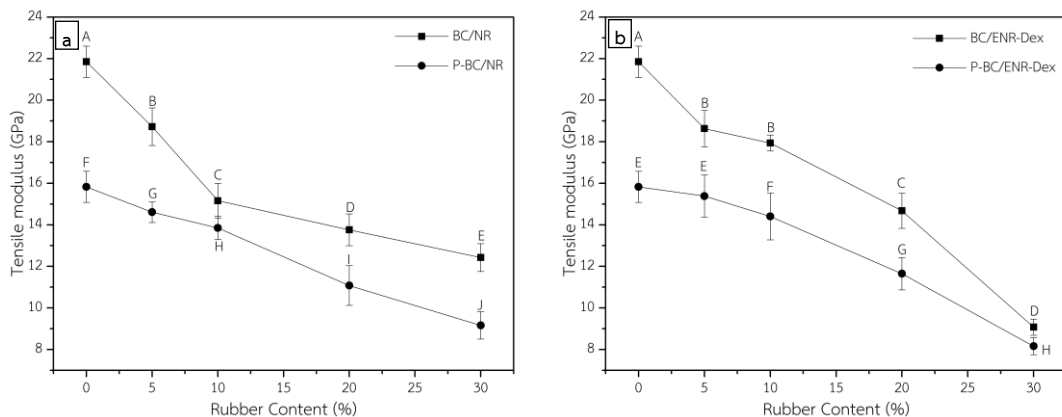
การทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเป็นการทดสอบการดึงยืด (tensile test) ตามมาตรฐาน ASTM D-882 ดัดแปร โดยจะพิจารณาค่าที่ได้จากการทดสอบ คือ ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดของวัสดุ (tensile strength) ค่าความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุเมื่อได้รับแรง (tensile modulus) และระยะที่วัสดุยืดตัวได้ก่อนเกิดการแตกหัก (elongation at break) จากผลการทดสอบค่าความต้านทานสูงสุดของวัสดุ (tensile strength) และค่าความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุเมื่อได้รับแรง (tensile modulus) ในภาพที่ 4.32 และภาพที่ 4.33 พบว่าค่าเฉลี่ยของ tensile strength และ tensile modulus มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วยางจะมีความต้านทานแรงดึงต่ำ เมื่อเติมลงไปในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความต้านทานแรงดึงสูงจึงเป็นผลทำให้ความต้านทานแรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงตามปริมาณของยางที่เพิ่มขึ้น และยังส่งผลให้ยางมีแนวโน้มที่จะรวมกลุ่มกันมากขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นทั้งในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปร นอกจากนี้การจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของยางยังเป็นการลด interfacial area ระหว่างสองวัฏภาค ส่งผลให้เมื่อให้แรงดึงไปยังชิ้นงาน การส่งผ่านแรงระหว่างวัฏภาคเกิดขึ้นได้ยาก [55] เมื่อพิจารณาการทำ partial dissolution พบว่าฟิล์มที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวมีแนวโน้มที่ให้ค่า tensile strength เพิ่มขึ้น เนื่องจากกระบวนการ partial dissolution จะทำให้เส้นใยเซลลูโลสในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเกิดการละลายบางส่วนและหลังจากนำมาคืนรูป (regenerated) จะทำให้บริเวณผิวของเส้นใยเซลลูโลสที่ถูกละลายเกิดการเชื่อมติดกันระหว่างเส้นใยมากขึ้น ส่งผลให้วัฏภาคของเซลลูโลสเกิดการเชื่อมติดกับวัฏภาคของยางมากขึ้น ค่า tensile strength เฉลี่ยจึงมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับภาพสัณฐานวิทยาจากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ในส่วนชนิดของยางที่เติมลงไปในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ยางธรรมชาติดัดแปรมีแนวโน้มที่ให้ค่า tensile strength เฉลี่ยสูงกว่ายางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาคของยางธรรมชาติดัดแปรกับเซลลูโลสจากแบคทีเรียจากผลการทดสอบ TGA และโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution ต่อค่า tensile modulus ในภาพที่ 4.31 พบว่าการทำ partial dissolution ส่งผลให้ค่า tensile modulus เฉลี่ยลดลง ซึ่งค่า tensile modulus จะสัมพันธ์กับโครงสร้างและปริมาณผลึกของวัสดุ จากผลการทดสอบ XRD แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและปริมาณผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม หลังจากผ่านกระบวนการ partial dissolution ซึ่งสอดคล้องกับค่า tensile modulus ที่ลดลง เมื่อพิจารณาชนิดของยางที่เติมในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่ายางธรรมชาติดัดแปรให้ค่า tensile modulus เฉลี่ย

สูงกว่ายางธรรมชาติเพียงเล็กน้อย เนื่องจากความเข้ากันได้ของวัฏภาคเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติที่ดัดแปร



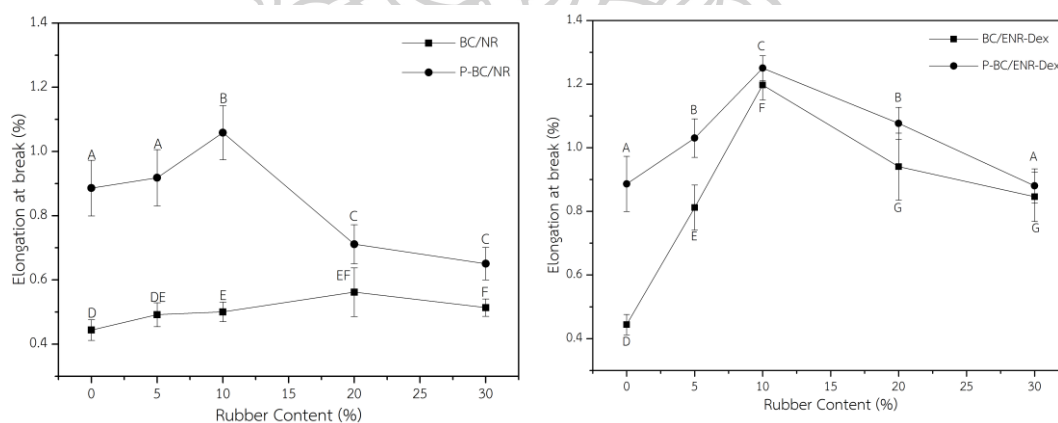
ภาพที่ 4.32 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และการเติม a) ยางธรรมชาติ b) ยางธรรมชาติดัดแปร ที่มีผลต่อค่า tensile strength



ภาพที่ 4.33 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และการเติม a) ยางธรรมชาติ b) ยางธรรมชาติดัดแปร ที่มีผลต่อค่า tensile modulus

พิจารณาค่า elongation at break จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลแสดงในภาพที่ 4.34 โดย เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติมยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าสามารถปรับปรุง elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ ซึ่งสามารถปรับปรุง elongation at break ของฟิล์ม พอลิเมอร์ผสมได้ในกรณีที่เติมยางในปริมาณที่เหมาะสม การเติมยางในปริมาณสูงจะส่งผลให้ยางเกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน อ้างอิงจากผลการทดสอบ SEM สำหรับปริมาณยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรที่เหมาะสมคือ 10 wt% ซึ่งเมื่อปริมาณของยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมากกว่า 20 wt% จะส่งผลให้ค่า elongation at break ลดลง [29] เมื่อเปรียบเทียบชนิดของยางใน

ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่ายางธรรมชาติดัดแปรสามารถปรับปรุง elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้มากกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากความเข้ากันได้ของทั้งสองวัฏภาคจากผลการทดสอบ DSC และ FT-IR และจากการทดสอบการวัดมุมสัมผัสของน้ำที่ผิว (water contact angle) แสดงให้เห็นว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางธรรมชาติดัดแปรเข้มข้นกว่าฟิล์มที่เติมยางธรรมชาติในอัตราส่วนของยางที่เท่ากัน เมื่อพิจารณาการเติมยางที่ 10 wt% พบว่าการเติมยางในปริมาณ 10 wt% ให้ค่า elongation at break เฉลี่ยสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณการเติมยางอื่น ๆ เนื่องจากการเติมยางในปริมาณที่เหมาะสม ส่งผลให้ยางกระจายตัวในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบบที่เรียยได้ดีจากผลการทดสอบ SEM ซึ่งเมื่อวัสดุได้รับแรงจึงสามารถส่งผ่านแรงและยืดออกได้เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่เติมยาง [55] เมื่อพิจารณาในส่วนชนิดของยางต่อค่า elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าการเติมยางธรรมชาติดัดแปรจะส่งผลให้มีค่า elongation at break เฉลี่ยสูงกว่าการเติมยางธรรมชาติ เนื่องจากความเข้ากันได้ของวัฏภาคทั้งสอง สำหรับอิทธิพลของการทำ partial dissolution ต่อฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าสามารถปรับปรุง elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ เนื่องมาจากกระบวนการ partial dissolution จะทำให้บริเวณผิวของเส้นใยเซลลูโลสที่ถูกละลายเชื่อมติดกับวัฏภาคของเซลลูโลสและยางเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการส่งผ่านแรงได้ดี วัสดุจึงดึงยึดได้มากขึ้น



ภาพที่ 4.34 อิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution และการเติม a) ยางธรรมชาติ

b) ยางธรรมชาติดัดแปร ที่มีผลต่อค่า elongation at break

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลแสดงให้เห็นถึงการเติมยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสามารถช่วยปรับปรุงค่า elongation at break ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ โดยยางธรรมชาติดัดแปรสามารถปรับปรุงค่า elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ดีกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งปริมาณ

ในการเติมยางที่เหมาะสมคือ 10 wt% อีกทั้งทั้งกระบวนการ partial dissolution ยังสามารถปรับปรุงค่า elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้

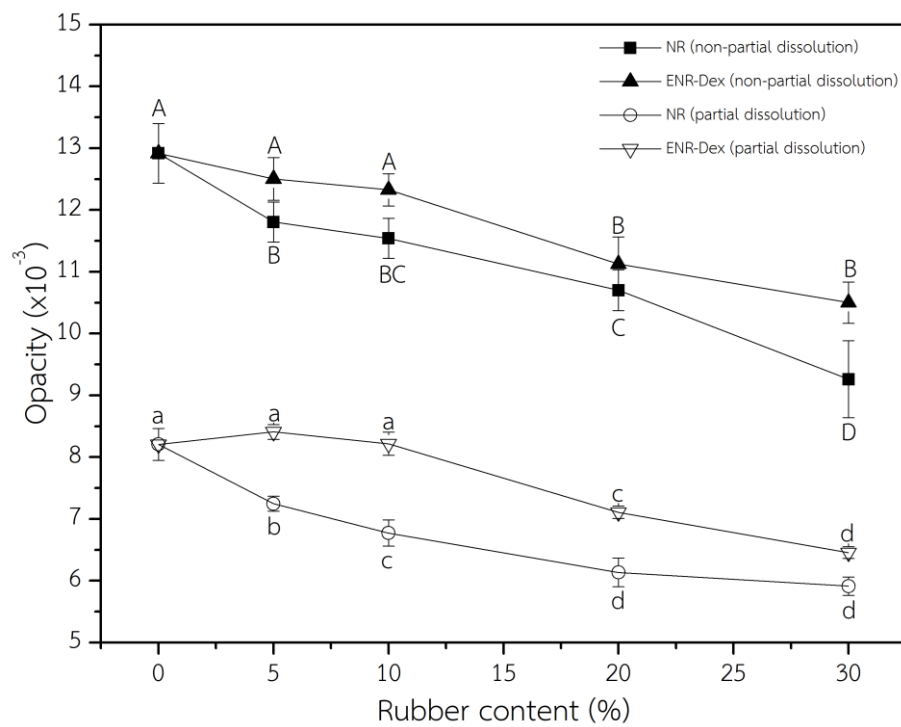
ตารางที่ 4.13 ค่าสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่าง	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile modulus (GPa)
BC	70.5±2.7 ^a	0.44±0.03 ^a	21.85±0.75 ^a
BC/5%NR	64.5±5.7 ^{c,i}	0.49±0.04 ^a	18.72±0.90 ^c
BC/10%NR	52.1±3.1 ^g	0.50±0.03 ^{a,g}	15.16±0.84 ^{b,d,e}
BC/20%NR	46.5±4.1 ^h	0.56±0.08 ^g	13.76±0.77 ^g
BC/30%NR	41.2±2.0 ^j	0.51±0.03 ^{a,g}	12.43±0.67 ⁱ
BC/5%Dex	77.0±3.9 ^e	0.81±0.07 ^d	18.63±0.87 ^c
BC/10%Dex	87.9±4.8 ^f	1.20±0.05 ^f	17.94±0.38 ^c
BC/20%Dex	61.9±5.6 ⁱ	0.94±0.11 ^b	14.68±0.55 ^g
BC/30%Dex	33.0±0.9 ^k	0.85±0.08 ^{c,d}	9.08±0.39 ^j
P-BC	99.6±6.5 ^b	0.89±0.09 ^{b,c}	15.83±0.75 ^b
P-BC/5%NR	82.5±3.9 ^d	0.92±0.07 ^b	14.61±0.50 ^{d,e,f}
P-BC/10%NR	81.6±3.7 ^d	1.06±0.08 ^e	13.85±0.56 ^{f,g}
P-BC/20%NR	53.2±2.4 ^g	0.71±0.06 ^h	11.08±0.96 ^h
P-BC/30%NR	41.6±2.8 ^j	0.65±0.05 ⁱ	9.16±0.66 ^j
P-BC/5%ENR-Dex	91.9±5.5 ^e	1.03±0.06 ^e	15.39±1.02 ^{b,d}
P-BC/10%ENR-Dex	89.7±2.9 ^f	1.25±0.04 ^f	14.41±1.13 ^{e,f,g}
P-BC/20%ENR-Dex	68.1±4.5 ^{a,c}	1.08±0.05 ^e	11.65±0.78 ^h
P-BC/30%ENR-Dex	41.4±2.3 ^j	0.88±0.05 ^{b,c}	8.16±0.41 ^k

4.6.7 ศึกษาสมบัติการส่องผ่านของแสง (light transmission barrier properties)

จากผลการทดสอบสมบัติการส่องผ่านของแสง (light transmission barrier properties) เมื่อพิจารณาจากค่าความทึบแสง (opacity) [37] แสดงให้เห็นว่ากระบวนการ partial dissolution ชนิด ตลอดจนปริมาณของยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมล้วนเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความทึบแสงของฟิล์ม จากภาพที่ 4.35 พบว่าปริมาณของยางที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าความทึบแสงของฟิล์มลดลง เนื่องจาก

ยางเป็นอสัณฐานพอลิเมอร์และมีความทึบแสงต่ำ โดยยางธรรมชาติดัดแปรจะส่งผลให้ความทึบแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลงน้อยกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากค่าความทึบแสงของยางธรรมชาติดัดแปรมากกว่ายางธรรมชาติ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 เมื่อแสงส่องผ่านวัสดุของยางและเซลลูโลสที่มีความทึบแสงแตกต่างกัน จึงส่งผลให้แสงเกิดการกระเจิงและส่องผ่านวัสดุได้ไม่เท่ากัน เมื่อพิจารณาอิทธิพลของกระบวนการ partial dissolution ต่อฟิล์มพอลิเมอร์ผสมพบว่ากระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้ความทึบแสงของฟิล์มลดลง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกและปริมาณผลึกของฟิล์มลดลง การกระเจิงแสงที่เกิดเนื่องจากผลึกลดลง ส่งผลให้ความทึบแสงลดลง ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดสอบ XRD



ภาพที่ 4.35 อิทธิพลของการทำ partial dissolution และการเติมยางที่มีผลต่อสมบัติการส่องผ่านของแสง (light transmission barrier properties)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติดัดแปร โดยมีการศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติดัดแปร (ENR-Dex) ก่อนที่จะนำไปเตรียมเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ พบว่าสามารถช่วยยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติดัดแปรได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่าการดัดแปรยางธรรมชาติจะทำให้ค่า T_g เพิ่มขึ้น และเทคนิค TGA แสดงให้เห็นถึงการดัดแปรยางธรรมชาติทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของยางเพิ่มขึ้น การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสามารถเตรียมได้ 3 วิธี คือ BC dispersion/modified NR dispersion, BC dissolution/modified NR dispersion และ BC partial dissolution/modified NR dispersion จากเทคนิค FT-IR สามารถยืนยันความเข้ากันของโครงสร้างเคมีระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียและยางธรรมชาติดัดแปร โดยกระบวนการ partial dissolution จะส่งผลให้ลักษณะของผลึกบางส่วนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเปลี่ยนแปลงจาก cellulose type I เป็น cellulose type II และทำให้ปริมาณผลึกลดลง อีกทั้งปริมาณของยางในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้ปริมาณผลึกลดลงจากผลการทดสอบ XRD และจากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าการเติมยางธรรมชาติดัดแปรในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มเพิ่มขึ้น สำหรับผลการทดสอบ SEM แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติดัดแปรมีแนวโน้มที่จะกระจายตัวในวัฏภาคเซลลูโลสได้ดีกว่ายางธรรมชาติ ส่วนกระบวนการ partial dissolution จะทำให้เกิดการละลายบริเวณที่ผิวของเส้นใย ซึ่งเมื่อทำการคืนรูปจะทำให้ช่องว่างระหว่างเส้นใยลดลง ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าการผสมแบบ BC dissolution/modified NR dispersion จะส่งผลให้มีค่าสมบัติเชิงกลต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ การผสมแบบ BC dispersion/modified NR dispersion และ BC partial dissolution/modified NR dispersion การเติมยางธรรมชาติดัดแปร มีแนวโน้มที่จะทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า elongation at break เฉลี่ยสูงกว่าการเติมยางธรรมชาติ โดยปริมาณที่เหมาะสมที่ทำให้ค่า elongation at break ที่สูงคือปริมาณการเติมยางไม่เกิน 10 wt% อีกทั้งกระบวนการ partial dissolution ยังส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า elongation at break เพิ่มขึ้น และจากผลการทดสอบสมบัติการส่องผ่านของแสงพบว่าทั้งกระบวนการ partial dissolution และการเติมยางจะส่งผลให้ค่าความทึบแสง (opacity) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ในการปรับปรุงยางธรรมชาติให้กลายเป็นยางธรรมชาติดัดแปร จะไปลดความยืดหยุ่นของยางธรรมชาติ ส่งผลให้การเติมยางธรรมชาติดัดแปรในเซลลูโลสจากแบคทีเรียช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเพียงเล็กน้อย ถึงแม้จะมีการปรับปรุงในด้านความเข้ากันได้ของวัฏภาคยาง ดังนั้นจึงควรมีการปรับปรุงความเข้ากันได้ของทั้งสองวัฏภาค โดยการปรับปรุงความเป็นขี้ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียให้ลดลง ซึ่งการปรับปรุงโครงสร้างเคมีบริเวณผิวของเซลลูโลสมีหลากหลายวิธี เช่น เซลลูโลสอะซิเตต (cellulose acetate) เซลลูโลสซิลิเลต (silylate cellulose) หรือการกราฟต์โมเลกุลที่มีความเป็นขี้ต่ำบนสายโซ่ของเซลลูโลส



รายการอ้างอิง

1. Klemm Dieter and Schumann Dieter. (2001). "*Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery.*" **Progress in Polymer Science**. 26(9): 1561-1603.
2. Sun Dongping, Yang Jaizhi and Wan Xin. (2009). "*Bacterial cellulose/TiO₂ hybrid nanofibers prepared by the surface hydrolysis method with molecular precision.*" **Nanoscale**. 2(2): 287-292.
3. Lee R. Lynd, Paul J. Weimer, Willem H. van Zyl and Isak S. Pretorius. (2002). "*Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology.*" 66(3): 506-577.
4. S Yamanaka and K. Watanabe. (1989). "*The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose.*" **Journal of Materials Science** 24: 3151-3345.
5. Klemm Dieter, Philipp B. Cornelius, Thomas Heinze, U Heinze and W Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Vol. 1. 1998.
6. Hengky Kurniawan and Yun-Sheng Ye. (2013). "*Improvement of biofouling resistance on bacterial cellulose membranes.*" **Biochemical Engineering Journal**. 78: 138-145.
7. Rainer Jonas and Luiz F. Farah. (1997). "*Production and application of microbial cellulose.*" **Polymer degradation and Srabiliry**. 59: 101-106.
8. Prashant R Chawla and Ishwar B. Bajaj. (2009). "*Microbial cellulose: fermentative production and applications.*" **Food Technol Biotechnol** (47): 107-124.
9. Huang-Chan Huang and Li-Chen Chen. (2010). "*In situ modification of bacterial cellulose network structure by adding interfering substances during fermentation.*" **Bioresource Technology**. 101(15): 6084-6091.
10. Nasrullah Shah, Mazhar Ul-Islam, Waleed Ahmad Khattak and Joong Kon Park. (2013). "*Overview of bacterial cellulose composites: A multipurpose advanced material.*" **Carbohydrate Polymers**. 98: 1585-1598.

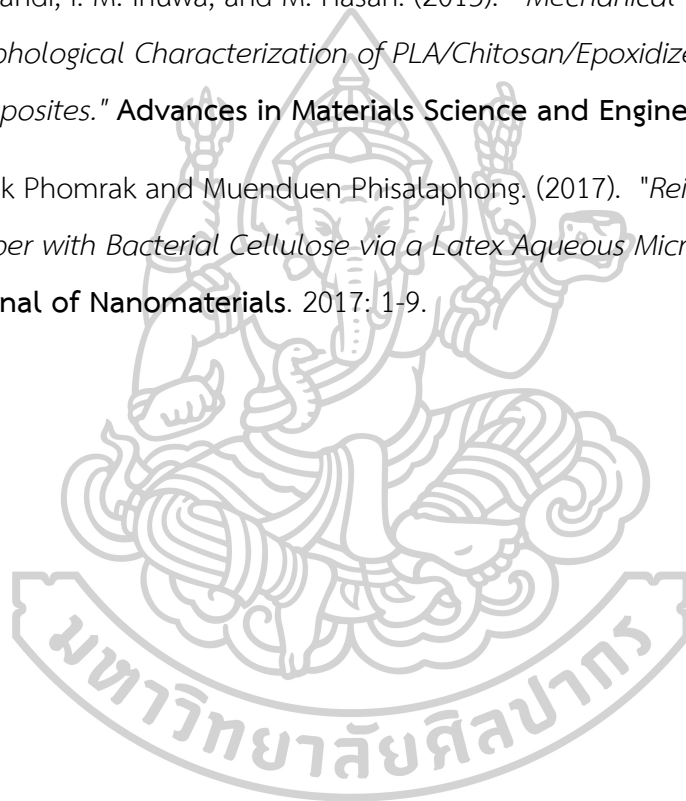
11. Weili Hu and Shiyan Chen. (2014). "Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites." **Carbohydrate Polymers**. 101: 1043-1060.
12. พงษ์ธร แซ่ฮุย, ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. 2548, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) พิมพ์ครั้งที่ 2: ซีอีตยูเคชั่น จำกัด (มหาชน)
13. โสภภาพรรณ จินดาไพศาล. (2552). "การเตรียมยางธรรมชาติเหลวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล." วิทยานิพนธ์การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
14. กรรณิการ์ ขวัญมิ่ง. (2551). "การเกิดโครงร่างตาข่ายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทเพื่อการประยุกต์ใช้ในการเคลือบผิว." ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
15. พรทิพย์ ประกายมณีวงศ์ และ นุชนาฏ ญ ระนอง. (2552). "การผลิตยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากน้ำยางสด." กลุ่มอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยาง สำนักวิจัยและพัฒนา วิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตภัณฑ์ กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและ สหกรณ์: 86-99.
16. เพ็ญศรี อนุรักษ์. "การสังเคราะห์และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติปรับเปลี่ยนตามอุณหภูมิ." ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาลัยศิลปากร.
17. วิภาวี พัฒนกุล. (2554). "ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์." สถาบันวิจัยยาง, กลุ่มอุตสาหกรรมยาง งานนิทรรศการพืชสวน เชียงใหม่: 5-10.
18. Rangrong Yoksan. (2008). "Epoxidized Natural Rubber for Adhesive Applications." **Kasetsart Journal (Nat. Sci.)**. 42: 325-332.
19. พร้อมศักดิ์ สงวนอำรงค์. (2551). "ยางธรรมชาติดัดแปร." วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมยางไทย. ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. 3: 35-40.
20. I. R. GELLING. (1991). "Epoxidised Natural Rubber." **Journal of Natural Rubber Research**. 6: 184-205.
21. Sa-Ad Riyajanet, Yodsathorn Sasithornsonti and Pranee Phinyocheep. (2012). "Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release." **Carbohydrate Polymers**. 89(1): 251-258.
22. Napida Hinchiranan, Bunthita Suppaibulsuk, S. Promprayoon and Pattarapan. (2007). "Improving properties of modified acrylic sheet via addition of graft natural rubber." **Materials Letters**. 61(18): 3951-3955.

23. Seng-Neon and amid Ziana Abdul. (1997). "Partial Conversion of Epoxide Groups to Diols in Epoxidized Natural Rubber." **Polymer**. 38: 1953-1956.
24. Junliang Sun, Ruixiang Zhao, Jie Zeng, Guanglei Li and Xinhua Li, *Characterization of Dextrins with Different Dextrose Equivalents*. Vol. 15. 2010. 5162-5173.
25. Joana Carvalho, Catarina Goncalves, Ana M. Gil and Francisco M. Gama. (2007). "Production and characterization of a new dextrin based hydrogel." **European Polymer Journal**. 43(7): 3050-3059.
26. Dale Hreczuk-Hirst, Daniella Chicco, Lisa German and Ruth Duncan. (2001). "Dextrins as potential carriers for drug targeting: tailored rates of dextrin degradation by introduction of pendant groups." **International Journal of Pharmaceutics**. 230(1): 57-66.
27. Nipawan Promjamorn. (2012). "Preparation and Properties of Thermoplastic Starch / Modified Natural Rubber/Bacterial Cellulose Composites." **Master of Engineering Program in Polymer Science and Engineering Academic, Department, Silpakorn university**
28. Shivani and Asit K. Chakraborti. (2007). "Zinc perchlorate hexahydrate as a new and highly efficient catalyst for synthesis of 2-hydroxysulfides by opening of epoxide rings with thiols under solvent-free conditions: Application for synthesis of the key intermediate of diltiazem." **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 263(1): 137-142.
29. Mohammad Soheilmoghaddam and Wahit Uzir Wahit. (2013). "Regenerated cellulose/epoxidized natural rubber blend film." **Materials Letters**. 111: 221-224.
30. Vivian C. R. Schmidt, Fernanda Berti, Luismar M. Porto and João B. Laurindo. (2013). "Production of Starch Acetate Films with Addition of Bacterial Cellulose Nanofibers." **Chemical Engineering Transactions** 32: 2251-2256.
31. B. ŁASZKIEWICZ. (1998). "Solubility of Bacterial Cellulose and Its Structural Properties." **Journal of Applied Polymer Science**. 67: 1871-1876.
32. Takayoshi Matsumoto, Daisuke Tatsumi, Nobutake Tamai and Tatsuya Takaki. (2002). "Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl

- DMAc." **Cellulose**. 00: 1-8.
33. Qiuying Gao, Xinyuan Shen and Xinkun Lu. (2010). "Regenerated bacterial cellulose fibers prepared by the NMMO-H₂O process." **Carbohydrate Polymers**. 83: 1253-1256.
 34. Xinkun Lu and Xinyuan Shen. (2011). "Solubility of bacteria cellulose in zinc chloride aqueous solutions." **Carbohydrate Polymers**. 86: 239-244.
 35. Shuai Zhang, Fa-Xue Li, Jian-yong Yu and You-Lo Hsieh. (2010). "Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution." **Carbohydrate Polymers**. 81(3): 668-674.
 36. Sunkyu Park and John O Baker. (2010). "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance." **Biotechnology for Biofuels** 10(10).
 37. Dianne R. Ruka, George P. Simon and Katherine M. Dean. (2012). "Altering the growth conditions of *Gluconacetobacter xylinus* to maximize the yield of bacterial cellulose." **Carbohydrate Polymers**. 89(2): 613-622.
 38. Somayeh Sheykhnazari, Taghi Tabarsa, Alireza Ashori, Alireza Shakeri and Masood Ghalipour. (2011). "Bacterial synthesized cellulose nanofibers; Effects of growth times and culture mediums on the structural characteristics." **Carbohydrate Polymers**. 86(3): 1187-1191.
 39. Cristian J. Grande, Fernando G. Torres, Clara M. Gomez, Omar P. Troncoso, Josep Canet-Ferrer, and Juan Martinez-Pastor. (2009). "Development of self-assembled bacterial cellulose–starch nanocomposites." **Materials Science and Engineering: C**. 29(4): 1098-1104.
 40. Shuai Zhang, Fa-Xue Li and Jian-Yong Yu. (2011). "Kinetics of cellulose regeneration from cellulose-NaOH/thiourea/urea/H₂O system." **Cellulos Chemistry And Technology**. 45: 593-604.
 41. Manisha Pandey and Muhammad Mustafa Abeer. (2014). "Dissolution study of bacterial cellulose (*nata de coco*) from local food industry " **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences Vol. 6**. 6(6): 89-93.
 42. Wojciech Czaja and Dwight Romanovicz. (2004). "Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture."

- Cellulose**,(11): 403-411.
43. A. El Oudiani, Y. Chaabouni, S. Msahli and F. Sakli. (2011). "Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated *Agave americana* L. fibre." **Carbohydrate Polymers**. 86(3): 1221-1229.
 44. Shivani, Brahmam Pujala and Asit Chakraborti. (2007). "Zinc(II) Perchlorate Hexahydrate Catalyzed Opening of Epoxide Ring by Amines: Applications to Synthesis of (RS)/(R)-Propranolols and (RS)/(R)/(S)-Naftopidils." **The Journal of Organic Chemistry**. 72: 3713-22.
 45. P. Phinyocheep, Chor Wayakron Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistrone and Jean-Claude Brosse. (2005). "Chemical degradation of epoxidized natural rubber using periodic acid: Preparation of epoxidized liquid natural rubber." **Journal of Applied Polymer Science**. 95: 6-15.
 46. Takayuki Saito, Warunee Klinklai and Seiichi Kawahara. (2007). "Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy." **Polymer**. 48(3): 750-757.
 47. Thongsak Kaewprakob, (2008). *Effect of Epoxidized Natural Rubber on Heat Shinkage and Mechanical Properties of Poly(ethylene vinyl acetate)*, in master degree Academic Department Prince of Songkla University.
 48. B. deB Darwent. (1970). "Bond Dissociation Energies in Simple Molecules." **USA: Department of Chemistry ,The Catholic University of America**.
 49. Magdy M. Senna, Rasha M. Mohamed, Amira N. Shehab-Eldin and Sabrnal El-Hamouly. (2012). "Characterization of electron beam irradiated natural rubber/modified starch composites." **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 18(5): 1654-1661.
 50. Lina Zhang and Dong Ruan. (2002). "Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution." **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. 40: 1521-1529.
 51. Nahla A El-Waki and Mohammad L. Hassan. (2008). "Structural changes of regenerated cellulose dissolved in FeTNa, NaOH/thiourea, and NMMO systems." **Journal of Applied Polymer Science**. 109: 2862-2871.
 52. Quanling Yang, Ang Lue and Lina Zhang. (2010). "Reinforcement of ramie fibers

- on regenerated cellulose films." **Composites Science and Technology**. 70(16): 2319-2324.
53. Jitladda T. Sakdapipanich and Porntip Rojruthai, *Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence*, in *Biotechnology - Molecular Studies and Novel Applications for Improved Quality of Human Life*, R.H. Sammour, Editor. 2012, InTech: Rijeka. p. Ch. 13.
54. Zainoha Zakaria, Md. Saiful Islam, Azman Hassan, M. K. Mohamad Haafiz, Reza Arjmandi, I. M. Inuwa, and M. Hasan. (2013). "Mechanical Properties and Morphological Characterization of PLA/Chitosan/Epoxidized Natural Rubber Composites." **Advances in Materials Science and Engineering**. 2013: 1-7.
55. Sirilak Phomrak and Muenduen Phisalaphong. (2017). "Reinforcement of Natural Rubber with Bacterial Cellulose via a Latex Aqueous Microdispersion Process." **Journal of Nanomaterials**. 2017: 1-9.





ภาคผนวก



1. การคำนวณหาปริมาณสารเคมีที่ต้องใช้ในการเตรียม ENR และ ENR-dex

กำหนดให้น้ำยางธรรมชาติมีความเข้มข้น คือ 60% DRC

ยกตัวอย่างเมื่อต้องการเนื้อยาง 100 กรัม

- น้ำยาง (Latex)

$$(100 \text{ gDRC}) \left(\frac{100 \text{ gLatex}}{60 \text{ gDRC}} \right) = 166.67 \text{ gNR}$$

- Igepal CO-890 ใช้ปริมาณ 5 phr เทียบกับน้ำหนักเนื้อยางแห้ง

$$(100 \text{ gDRC}) \left(\frac{5 \text{ gIgepal}}{100 \text{ gDRC}} \right) = 5 \text{ gIgepal}$$

- กรดฟอร์มิก (90%) ใช้ปริมาณ 0.15 โมลต่อ 1 โมลของไอโซพรีน

$$(100 \text{ gDRC}) \left(\frac{1 \text{ moleNR}}{68 \text{ gNR}} \right) \left(\frac{46.03 \text{ gHCOOH}}{1 \text{ moleHCOOH}} \right) \left(\frac{1 \text{ mlHCOOH}}{1.2048 \text{ gHCOOH}} \right) \left(\frac{100}{90} \right) \left(\frac{0.15 \text{ moleHCOOH}}{1 \text{ moleNR}} \right) \\ = 9.36 \text{ mlHCOOH}$$

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) ใช้ปริมาณ 1.50 โมลต่อ 1 โมลของไอโซพรีน

$$(100 \text{ gDRC}) \left(\frac{1 \text{ moleNR}}{68 \text{ gNR}} \right) \left(\frac{34 \text{ gH}_2\text{O}_2}{1 \text{ moleH}_2\text{O}_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mlH}_2\text{O}_2}{1.1966 \text{ gH}_2\text{O}_2} \right) \left(\frac{100}{30} \right) \left(\frac{1.50 \text{ moleH}_2\text{O}_2}{1 \text{ moleNR}} \right) \\ = 208.93 \text{ mlH}_2\text{O}_2$$

- ซิงก์เปอร์คลอเรต เฮกซะไฮเดรต ใช้ปริมาณ 2% ต่อ 1 โมลของไอโซพรีน

$$(100 \text{ gDRC}) \left(\frac{1 \text{ moleNR}}{68 \text{ gNR}} \right) \left(\frac{372.3 \text{ gZn}}{1 \text{ moleZn}} \right) \left(\frac{2 \text{ moleZn}}{100 \text{ moleNR}} \right) \\ = 10.95 \text{ gZn}$$

- เดกตริน ใช้ปริมาณ 1 กรัมต่อ 1 กรัมของ NR

$$100 \text{ gDRC} = 100 \text{ gDextrin}$$

2. การคำนวณหาปริมาณเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรที่ใช้สำหรับเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

กำหนดให้เซลลูโลสจากแบคทีเรีย 100 กรัม (เปียก) มีปริมาณเซลลูโลส 1 กรัม (แห้ง)

ยกตัวอย่างเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 20 wt% และใช้กำหนดให้ปริมาณสารรวมที่ใช้ในการหล่อขึ้นรูปคือ 10 กรัม

$$\text{ปริมาณยางที่ใช้ใน 1 batch} = (10 \text{ gBC}) \left(\frac{20 \text{ gNR}}{100 \text{ gBC}} \right) = 2 \text{ gNR}$$

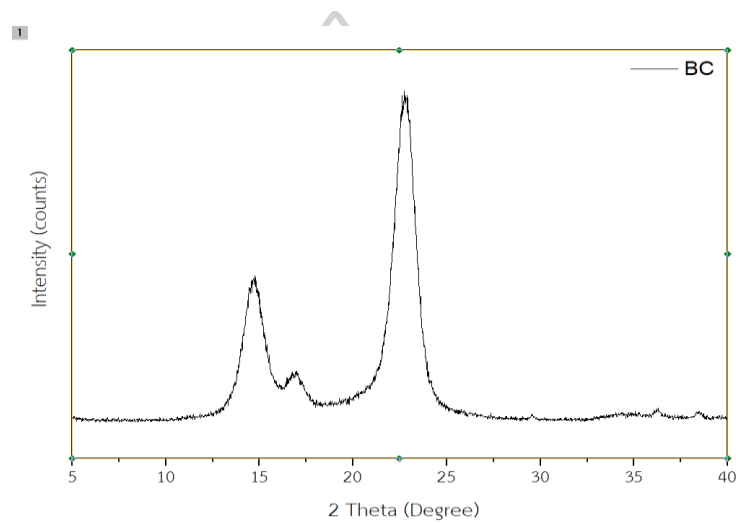
ปริมาณเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ใช้ใน 1 batch = $10 - 2 = 8$ gBC

3. การคำนวณหาปริมาณสารสำหรับเตรียมตัวทำละลายเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

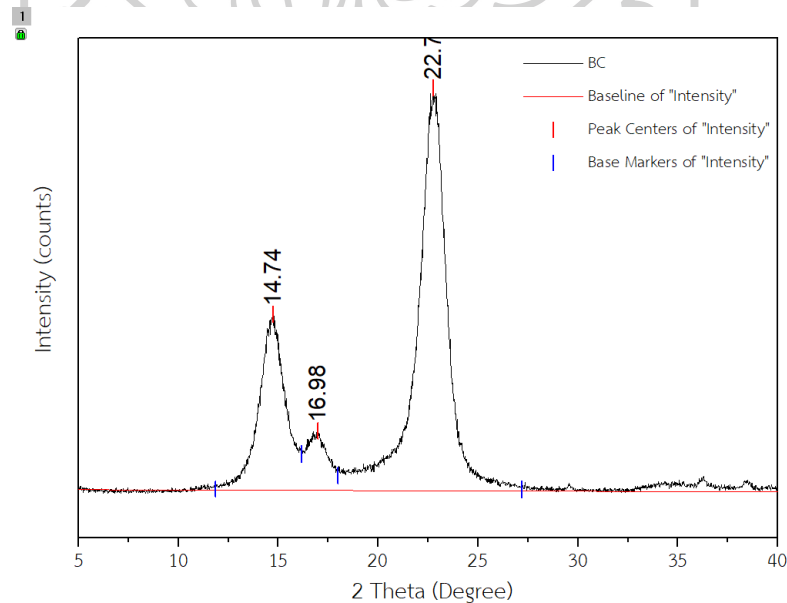
เตรียมตัวทำละลายโดยใช้สารผสมระหว่าง NaOH:urea:thiourea ในอัตราส่วน 8:8:6.5 wt% โดย สารละลาย 100 กรัม ประกอบด้วย NaOH 8 กรัม, urea 8 กรัม, thiourea 6.5 กรัม และน้ำกลั่น 77.5 กรัม

4. การคำนวณหาปริมาณผลึกด้วยวิธี XRD amorphous subtraction

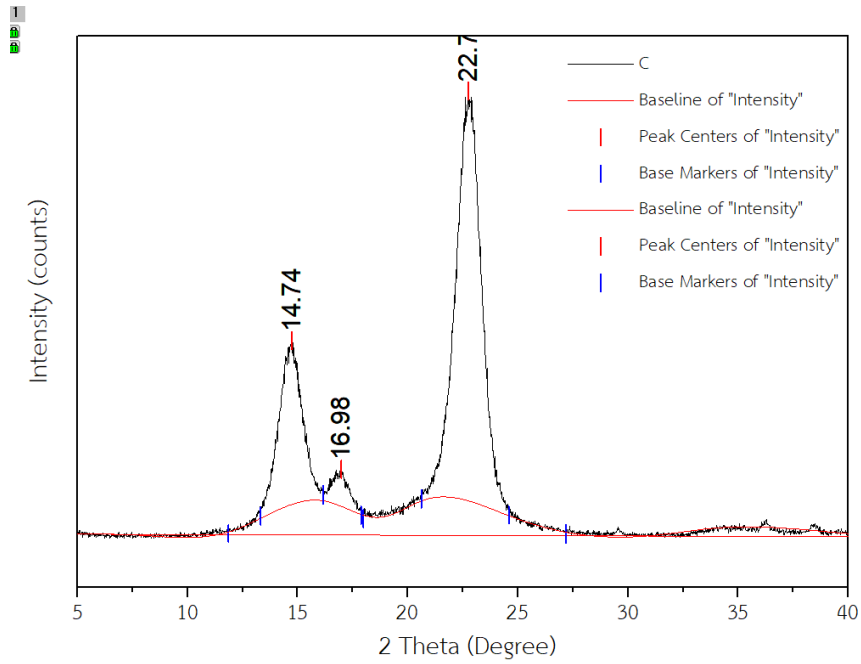
ยกตัวอย่างการหาปริมาณผลึกของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (BC)



ภาพที่ 1 XRD pattern ของ BC



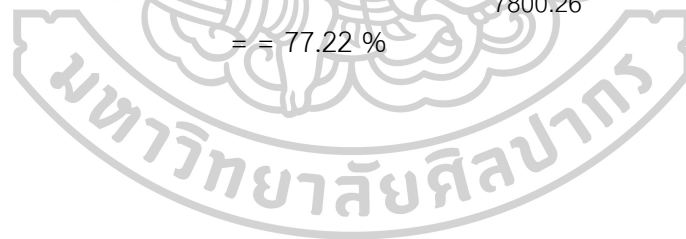
ภาพที่ 2 หาพื้นที่ใต้กราฟทั้งหมดของ XRD pattern ของ BC



ภาพที่ 3 หาพื้นที่ใต้พีคในส่วนที่เป็นออสซิลลูมของ XRD pattern ของ BC

การคำนวณหาปริมาณของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (BC) โดยใช้พื้นที่ใต้กราฟ

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละปริมาณผลึก} &= \left(\frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด} - \text{พื้นที่ส่วนที่เป็นออสซิลลูม}}{\text{พื้นที่ใต้กราฟทั้งหมด}} \right) \times 100 \\
 &= \left(\frac{7800.26 - 1776.90}{7800.26} \right) \times 100 \\
 &= 77.22 \%
 \end{aligned}$$






ภาคผนวก ข
การนำเสนอผลงาน



โครงการประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษาระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ ๗
 “ประเทศไทย ๔.๐ นวัตกรรมสร้างสรรค์สู่การพัฒนาที่ยั่งยืน”
 The 7th National and International Graduate Study Conference (NGSC&IGSC 2017)
 “Thailand 4.0 Creative Innovation for Sustainable Development”








The Graduate School, Silpakorn University
 July 20 -21,2017

**การเตรียมและสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรีย
และยางธรรมชาติ**

Preparation and properties of bacterial cellulose/natural rubber blend film

บทคัดย่อ

ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการหล่อขึ้นรูป (solution casting) เพื่อที่จะได้แผ่นฟิล์มเซลลูโลสที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีความยืดหยุ่น โดยมีการศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณการเติมยางธรรมชาติและเวลาในการทำละลายบางส่วน (partial dissolution) ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของแผ่นฟิล์ม แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จะนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย เทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction, และ Scanning electron microscopy สมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มจะได้รับการตรวจสอบด้วยการทดสอบการดึงยึด กระบวนการทำละลายแบบบางส่วนส่งผลทำให้แผ่นฟิล์มมีความเป็นผลึกลดลง ทำให้ได้แผ่นฟิล์มที่มีความโปร่งแสงมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการ ความต้านทานแรงดึงของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อแผ่นฟิล์มมีส่วนของยางธรรมชาติในแผ่นฟิล์มเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ค่าการยืดตัว ณ จุดแตกหักของแผ่นฟิล์มมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติในแผ่นฟิล์มที่เพิ่มมากขึ้น แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงสมบัติเชิงกลที่เหมาะสมที่สุด

คำสำคัญ : เซลลูโลสจากแบคทีเรีย, ยางธรรมชาติ, การละลายเซลลูโลสบางส่วน

Abstract

To obtain an environmental-friendly and flexible cellulose film, bacterial cellulose/natural rubber blend films were prepared by solvent casting method. Influences of rubber content in the blend film and partial dissolution period on the properties of films were investigated. The prepared films were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The mechanical properties of films were also examined by tensile testing. The partial dissolution process led to the reduction in crystallinity of the film. Thus, the more translucent film was obtained comparing with the untreated film. The tensile strength of the film decreased with increasing the rubber contents in the film, whereas the elongation at break of the film tended to increase with rubber content. The polymer blend film with 20 wt% of rubber showed the optimum in tensile property.

Key Word (s): bacterial cellulose, natural rubber, partial dissolution cellulose

บทนำ

ในปัจจุบันมีการใช้งานพอลิเมอร์กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งพอลิเมอร์มีคุณสมบัติที่ดีในหลาย ๆ ด้าน เช่น มีความแข็งแรงคงทน น้ำหนักเบา ง่ายต่อกระบวนการขึ้นรูปให้เป็นรูปทรงต่าง ๆ ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี และมีราคาถูก ซึ่งการใช้งานพอลิเมอร์มีแนวโน้มที่จะเพิ่มสูงขึ้นในทุก ๆ ปี แต่พบว่าปริมาณการใช้งานพอลิเมอร์ที่เพิ่มสูงมากขึ้นส่งผลทำให้เกิดปริมาณขยะพอลิเมอร์ ทั้งนี้ เป็นเพราะพอลิเมอร์ที่นำมาใช้งานในปัจจุบันส่วนใหญ่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ไม่นานมานี้ มีความพยายามนำเอาพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymer) มาใช้งานทดแทนพอลิเมอร์ที่ใช้งานอยู่ในปัจจุบัน

เซลลูโลสนับเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่สำคัญชนิดหนึ่ง เนื่องจากเป็นวัสดุอินทรีย์ที่มีมากที่สุดในโลก เซลลูโลสสามารถพบได้ในพืชหรือสังเคราะห์ได้โดยแบคทีเรีย ในปัจจุบันเซลลูโลสจากแบคทีเรียกำลังได้รับความสนใจเพราะมีความเป็นผลึก (crystallinity) มากกว่า 60 เปอร์เซ็นต์ ปราศจากเฮมิเซลลูโลส (hemicellulose) และ ลิกนิน (lignin) เซลลูโลสจากแบคทีเรียได้มาจากการสร้างของแบคทีเรียที่ชื่อ *Acetobacter xylinum* ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้จะเป็นไฮโมพอลิเมอร์ ประกอบไปด้วย β -1,4 glycosidic linkage มีอันดับการพอลิเมอร์ไรเซชัน (degree of polymerization) 2,000-6,000 [1] ซึ่งเส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรียจะมีพื้นผิวที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่มากทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและภายนอกโมเลกุล [2] และทำให้เซลลูโลสจากแบคทีเรียสามารถปรับปรุงหมู่โครงสร้างทางเคมี (functional group) ได้หลากหลาย

เซลลูโลสจากแบคทีเรียมีสมบัติต่าง ๆ ที่ดี เช่น มีค่าสมบัติเชิงกลที่สูง [3] มีความสามารถในการกักเก็บน้ำสูง [4] มีเสถียรภาพเชิงกลที่ดีและสภาพพื้นผิวทางเคมีเป็นหมู่ไฮดรอกซิล [2] จากงานวิจัยของ Yamanaka (1989) [5] ค่ามอดูลัสของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียมีค่ามากกว่า 15 GPa ซึ่งมากกว่าฟิล์มพอลิเมอร์หลาย ๆ ชนิด อย่างไรก็ตามถึงแม้เซลลูโลสจากแบคทีเรียจะมีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่กลับมีคุณสมบัติการยืดหยุ่นที่ต่ำ ด้วยข้อจำกัดดังกล่าว จึงมีความพยายามที่จะเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับเซลลูโลสจากแบคทีเรียเพื่อให้สามารถใช้งานได้หลากหลายยิ่งขึ้น แนวทางหนึ่งที่ได้รับการนิยมนำมาใช้ในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับวัสดุพอลิเมอร์ คือการเติมวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์ (elastomer) เข้าไปผสมกับเซลลูโลสจากแบคทีเรีย เพื่อให้ได้เป็นพอลิเมอร์ผสมจากชีวภาพ (bio-based polymer blend)

ยางธรรมชาติเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ *Hevea Brazillensis* ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-polyisoprene กล่าวคือในโมเลกุลของยาง 1 โมเลกุล จะประกอบด้วย isoprene (C_5H_8)_n โดยที่ n มีค่าตั้งแต่ 15 - 20,000 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 20,000 – 400,000 ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น มีความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความต้านทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูง [6, 7]

โดยปกติเซลลูโลสจะไม่สามารถละลายได้ในสารละลายโดยทั่วไปและไม่สามารถหลอมขึ้นรูปด้วยความร้อนได้ เนื่องจากเซลลูโลสมีพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างที่แข็งแรง ดังนั้นจึงต้องใช้สารเคมีเพื่อทำให้เซลลูโลสสามารถละลายได้ เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์หรือสารชนิดอื่นในปัจจุบันได้มีงานวิจัยศึกษาการใช้สารเคมีในการละลายเซลลูโลส เช่น NaOH/thiourea [8], NaOH/urea [9], PEG/NaOH aqueous solution [10] และ N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) [11] การละลายเซลลูโลสเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำเป็นส่วนใหญ่ และการใช้สารประกอบเชิงซ้อนของ NaOH เป็นตัวทำละลายเป็นที่นิยมเนื่องจากมีความเป็นพิษต่ำ [12] จากงานวิจัยของ Shuai Zhanga และคณะ (2010) [13] ได้ศึกษาพฤติกรรมการละลายของเซลลูโลสจากฝ้าย พบว่าสารละลายผสมระหว่าง NaOH, urea, และ thiourea ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 8: 8: 6.5 สามารถละลายเซลลูโลสได้ที่อุณหภูมิ -10 องศาเซลเซียส [13]

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ ในอัตราส่วนของปริมาณการเติมยางธรรมชาติที่แตกต่างกันด้วยวิธีการหล่อขึ้นรูป (solution casting) โดยจะศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมยางธรรมชาติที่มีผลต่อสัมพันธภาพและสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังนำแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาผ่านกรรมวิธีการละลายแบบบางส่วน (partial dissolution) เพื่อศึกษาอิทธิพลของกรรมวิธีดังกล่าวที่มีผลต่อสมบัติของแผ่นฟิล์ม

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติในอัตราส่วนต่าง ๆ
2. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมยางธรรมชาติที่มีผลกระทบบต่อสัมพันธภาพและสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ
3. ศึกษาอิทธิพลของกรรมวิธีการละลายแบบบางส่วน (partial dissolution) ที่มีผลต่อสัมพันธภาพและสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ

วิธีการวิจัย

สารเคมี

แบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* ได้มาจากสถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหาร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ น้ำมะพร้าวแก่ได้มาจาก บริษัทวางรคณา นครปฐม sucrose, acetic acid, ammonium sulfate, sulfuric acid, sodium hydroxide, urea และ thiourea ได้มาจาก Sigma-Aldrich โดยสารเคมีดังกล่าวทั้งหมดเป็นเกรด analytical และนำมาใช้โดยไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ซ้ำ น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex) ได้มาจากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร ประเทศไทย

การเตรียมเซลล์โลสจากแบคทีเรีย

เตรียมโดยการเลี้ยงเชื้อแบคทีเรียในอาหารเลี้ยงเชื้อที่ประกอบไปด้วย น้ำมะพร้าว sucrose 5% w/v, acetic acid 1% v/v, ammonium sulfate 0.5% w/v และหัวเชื้อแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* 10%v/v เลี้ยงไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 วัน จากนั้นนำเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่ได้มากำจัดสิ่งเจือปนออกไป โดยนำไปต้มในน้ำกลั่น 100 องศาเซลเซียสจนมีค่า pH เท่ากับ 7 จากนั้นต้มในสารละลาย 0.1M NaOH เป็นเวลา 30 นาที และต้มต่อด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH เท่ากับ 7 หลังจากนั้นนำแผ่นเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่ได้ไปปั่นในเครื่องปั่น (VITA-PREP 3) เป็นเวลา 15 นาที จะได้เซลล์โลสจากแบคทีเรียที่กระจายตัวอยู่ในน้ำพร้อมที่จะนำไปขึ้นรูปด้วยวิธีการหล่อขึ้นรูป (solution casting) ต่อไป

การเตรียมฟิล์มเซลล์โลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติด้วยวิธีการหล่อขึ้นรูป

นำเซลล์โลสจากแบคทีเรียที่ปั่นแล้ว (ปริมาณเนื้อของแข็งเท่ากับ 2-3%w/w) มาปั่นผสมกับน้ำยางธรรมชาติ (~30% DRG) ในอัตราส่วนของยางธรรมชาติ 5wt%, 10wt%, 20%wt และ 30%wt นำของผสมที่ได้ไปหล่อขึ้นรูปในถาดกระจก จากนั้นนำไปประเหยของเหลวให้แห้งในตู้อบอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูป (compression molding) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักคงที่

กระบวนการละลายแบบบางส่วน (partial dissolution) ของแผ่นฟิล์ม

นำแผ่นฟิล์มที่ผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูป (compression molding) มาแช่ในสารละลายผสมระหว่าง NaOH:urea:thiourea ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 8:8:6.5 เป็นเวลาที่กำหนดไว้ (30 และ 120 นาที) จากนั้นนำไปผ่านการคืนรูป (regenerated) ด้วยสารละลาย 1M sulfuric acid เป็นเวลา 5 นาที แผ่นฟิล์มที่ผ่านกระบวนการคืนรูปแล้ว จะนำไปผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปและอบในตู้อบสูญญากาศเหมือนสภาวะการเตรียมฟิล์มเซลล์โลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ

การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบ

แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy ในโหมด ATR ด้วยเครื่อง Bruker spectrometer ช่วงความยาวคลื่น 4000 - 400 cm^{-1} ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง

ศึกษาปริมาณผลึกด้วย x-ray diffraction (XRD) ใช้ $\text{CuK}\alpha$ แผ่รังสี ความยาวคลื่น 1.5406 Å อัตราเร็วในการสแกน 0.01°/min. ในช่วง 7–40° ที่ 40 kV 30 mA. และหาปริมาณผลึกด้วยวิธีหาพื้นที่ใต้กราฟของส่วนที่เป็นผลึกลบด้วยส่วนที่เป็นอสัณฐานพอลิเมอร์ (XRD amorphous subtraction method) [14]

ศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาด้วย Scanning electron microscope (SEM) ด้วยเครื่อง Tabletop Microscope TM3030 (Hitachi, Japan) เคลือบชิ้นงานด้วยทอง ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 15 kV. โดยศึกษาพื้นผิวที่แตกหักหลังการทดสอบสมบัติเชิงกล

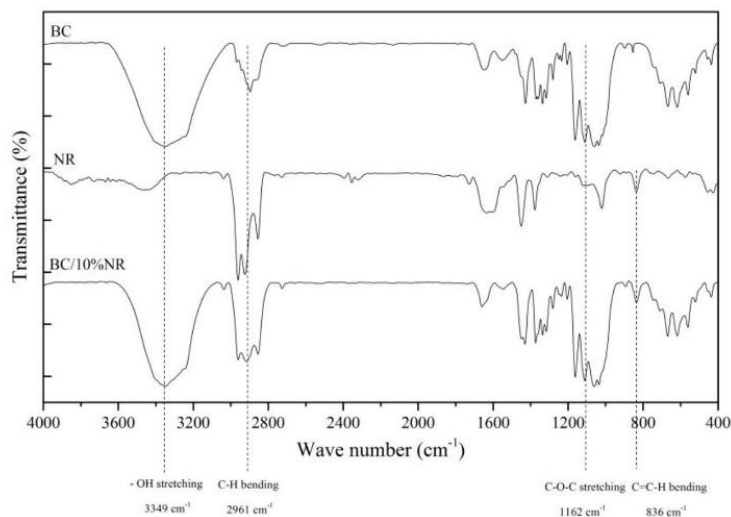
ทดสอบสมบัติเชิงกลด้วย Universal testing machine (Intron, Model 5969, Intron Engineering Corporation, USA) การทดสอบการดึงยึด (tensile test) ตามมาตรฐาน ASTM-D882 อัตราเร็วเร็วในการดึง 1 mm/min. ขนาดชิ้นงานที่ใช้ทดสอบขนาด 1x6 นิ้ว จำนวนชิ้นงานที่ใช้ทดสอบมากกว่า 10 ชิ้นงาน

วิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติด้วยการวิเคราะห์ one-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้การเปรียบเทียบ Fisher's pairwise.

ผล/สรุปผลการวิจัย

การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีและลักษณะทางกายภาพที่ปรากฏของแผ่นฟิล์ม

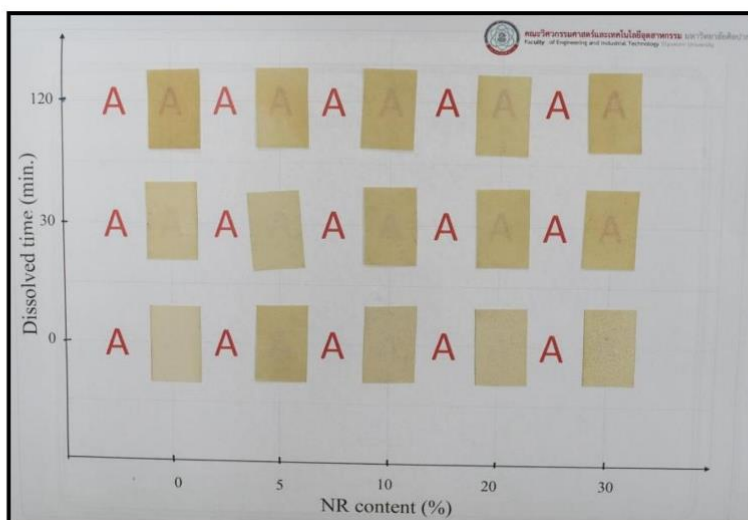
การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ยางธรรมชาติ และ แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ด้วยเทคนิค FT-IR ได้ผลการทดสอบแสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 FT-IR สเปกตรัมของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (BC) ยางธรรมชาติ (NR) และฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ (BC/10%NR)

สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) แสดงหมู่ฟังก์ชันเฉพาะที่เป็นเอกลักษณ์ คือ พีคบริเวณช่วง 836 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบงอ (bending) ของหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ พีคบริเวณช่วง 2961 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}-\text{H}$ [15] สเปกตรัมของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (BC) แสดงหมู่ฟังก์ชันเฉพาะที่เป็นเอกลักษณ์ คือ พีคบริเวณช่วง 1162 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ พีคบริเวณช่วง 2961 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ฟังก์ชัน $\text{C}-\text{H}$ พีคบริเวณช่วง 3349 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืด (stretching) ของหมู่ฟังก์ชัน $\text{O}-\text{H}$ พีคต่าง ๆ เหล่านี้แสดงเอกลักษณ์ที่ตรงกับหมู่ฟังก์ชันทั้งหมดของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย [3, 8, 16] ในส่วนของสเปกตรัมของแผ่นฟิล์ม BC/10%NR จะปรากฏพีคที่แสดงเอกลักษณ์ของทั้งเซลลูโลสจากแบคทีเรียและยางธรรมชาติในสเปกตรัมดังกล่าวโดยไม่ปรากฏพีคของหมู่ฟังก์ชันอื่นเกิดขึ้นใหม่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสมกันระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติเป็นการผสมทางกายภาพ (physical mixing) เท่านั้น ไม่มีการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างวัสดุทั้งสองชนิด

ลักษณะทางกายภาพที่ปรากฏของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้แสดงได้ดังภาพที่ 2 ซึ่งแสดงอิทธิพลของสัดส่วนการเติมยางธรรมชาติลงไปบนแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและระยะเวลาการทำ partial dissolution ที่ส่งผลกระทบต่อความใสของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้

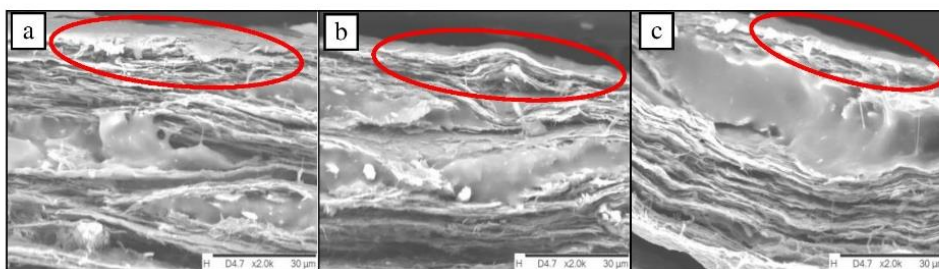


ภาพที่ 2 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ

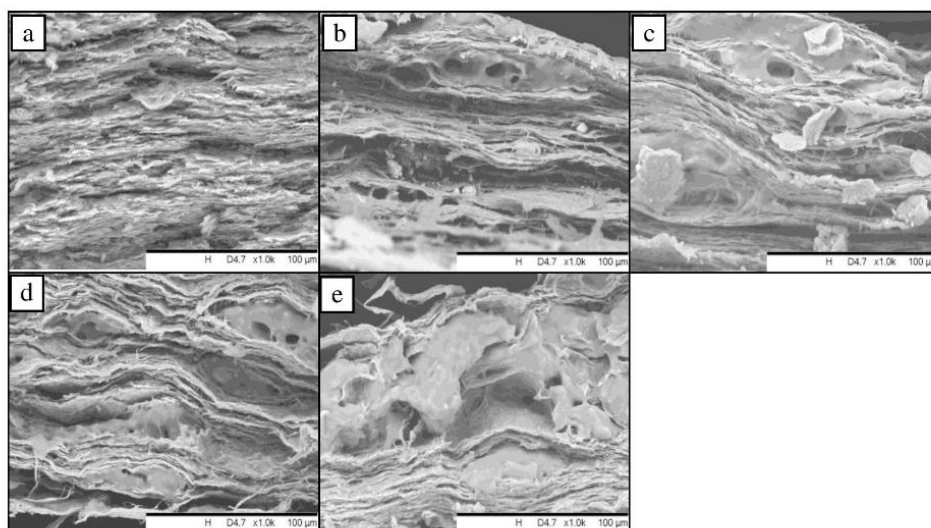
จากภาพที่ 2 พบว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียมขึ้นจากเซลลูโลสจากแบคทีเรียบริสุทธิ์ตลอดจนแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติในทุกอัตราส่วนการเติมยาง (5-30 wt%) ที่ยังไม่ผ่านการทำ partial dissolution มีลักษณะขุ่น ค่อนข้างทึบแสง โดยลักษณะดังกล่าวถือเป็นลักษณะที่ไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ทำเป็นแผ่นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ เมื่อนำแผ่นฟิล์มมาผ่านกระบวนการ partial dissolution เป็นระยะเวลา 30 นาที พบว่า แผ่นฟิล์มมีความโปร่งแสงเพิ่มมากขึ้น ดังจะเห็นได้จากเริ่มมองเห็นตัวอักษรที่พิมพ์อยู่ด้านหลังของแผ่นฟิล์มชัดเจนขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะกระบวนการทำ partial dissolution ส่งผลทำให้ปริมาณผลึกที่อยู่ในเซลลูโลสลดลง การกระเจิงแสงเนื่องจากผลึกจึงลดต่ำลง แสงจึงสามารถเดินทางผ่านแผ่นฟิล์มได้มากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติที่เติมลงไปแผ่นฟิล์มเพิ่มสูงขึ้น ฟิล์มจะมีความโปร่งใสเพิ่มมากขึ้นด้วย เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) แสงจึงเดินทางผ่านได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซลลูโลสซึ่งค่อนข้างมีความเป็นผลึก (crystalline) สูง เมื่อนำแผ่นฟิล์มมาผ่านกระบวนการ partial dissolution ในระยะเวลาสั้นขึ้น (120 นาที) พบว่าแผ่นฟิล์มมีความโปร่งแสงเพิ่มมากขึ้นอีก ซึ่งน่าจะเกิดจากระดับความเป็นอสัณฐานของเซลลูโลสที่เพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาการทำ partial dissolution สมมุติฐานดังกล่าวจะได้รับการตรวจสอบอีกครั้งในการทดสอบแผ่นฟิล์มด้วยเทคนิค X-ray diffraction

ลักษณะทางลักษณะพื้นฐานวิทยาของแผ่นฟิล์ม

เมื่อนำแผ่นฟิล์มเซลลูโลสและแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM) ได้ผลการทดสอบดังแสดงในภาพที่ 3 และ 4



ภาพที่ 3 สัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ ปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ (a) ยังไม่ผ่านการทำ partial dissolution (BC/20%NR 0 min.) (b) ผ่านการทำ partial dissolution เป็นระยะเวลา 30 นาที (BC/20%NR 30 min) และ (c) ผ่านการทำ partial dissolution เป็นระยะเวลา 120 นาที (BC/20%NR 120 min).



ภาพที่ 4 สัณฐานวิทยาของ (a) แผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย และ แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติที่มีปริมาณยางธรรมชาติ (b) 5 wt% (c) 10 wt% (d) 20 wt% (e) 30 wt% โดยผ่านการทำ partial dissolution เป็นระยะเวลา 120 นาที

ภาพที่ 3 แสดงอิทธิพลของระยะเวลาการทำ partial dissolution ที่มีต่อสัณฐานวิทยาที่พื้นผิวของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติในปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากภาพตัดขวางของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ยังไม่ผ่านการทำ partial dissolution ในภาพที่ 3a พบว่าที่บริเวณผิวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมยังปรากฏเป็นลักษณะเส้นใยของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย หลังจากนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมไปผ่านการทำ partial dissolution เป็นเวลา 30 นาที และ 120 นาที ซึ่งแสดงดังภาพที่ 3b และ 3c ตามลำดับ พบว่าลักษณะของเส้นใยเซลลูโลส

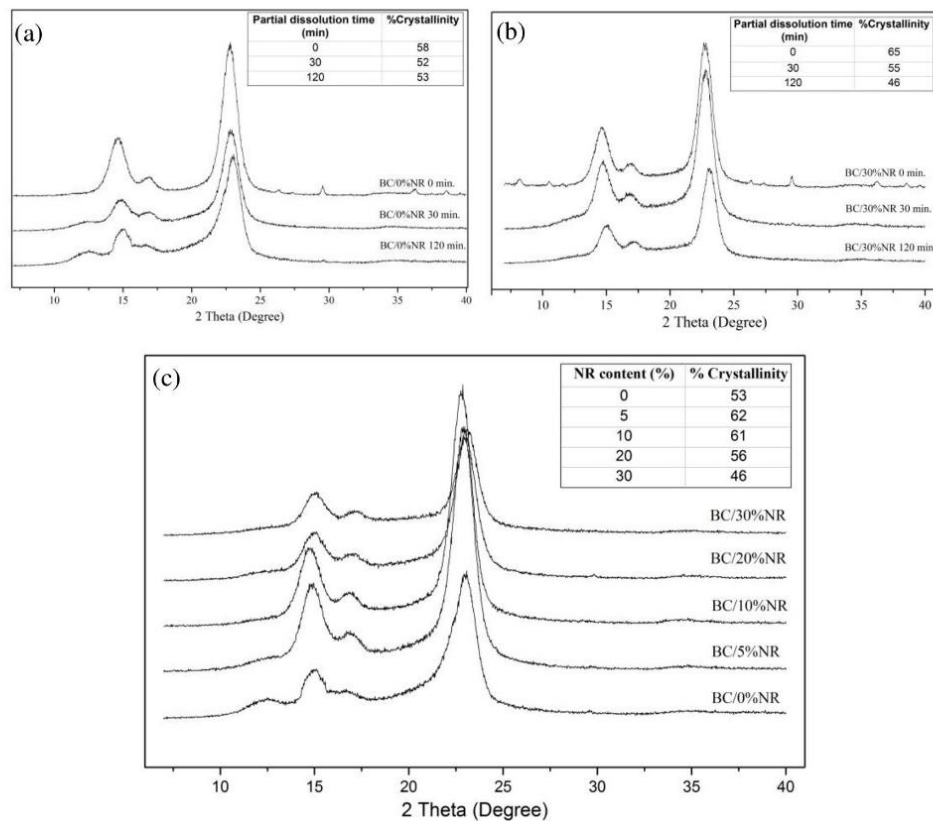
บริเวณพื้นผิวของแผ่นฟิล์มมีการเชื่อมติดกัน โดยเมื่อระยะเวลาในการทำ partial dissolution นานขึ้น ส่งผลทำให้พื้นผิวของเส้นใยมีการเชื่อมติดกันมากขึ้น

ภาพที่ 4 แสดงอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติในแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีต่อสัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการ partial dissolution เป็นระยะเวลา 120 นาที พบว่ายางธรรมชาติจะกระจายตัวแทรกอยู่ระหว่างชั้นของเส้นใยเซลลูโลส เมื่อสัดส่วนของยางธรรมชาติในแผ่นฟิล์มเพิ่มสูงขึ้นจะปรากฏวัฏภาคของยางในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นและ ขนาดของวัฏภาคยางมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น โดยจะปรากฏเห็นได้อย่างชัดเจนในฟิล์มที่มีการเติมยางในปริมาณ 30 wt% ซึ่งแสดงในภาพ 4e

ลักษณะและปริมาณผลึกของเซลลูโลสในแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ภาพที่ 5 แสดงผลการทดสอบ X-ray diffraction ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสและแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม โดยภาพ 5(a) และ 5(b) แสดงอิทธิพลของระยะเวลาการทำ partial dissolution ที่มีต่อลักษณะและปริมาณผลึกของเซลลูโลสในแผ่นฟิล์มเซลลูโลสและแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสกับยางธรรมชาติในปริมาณ 30% โดยน้ำหนักตามลำดับ จากภาพจะพบลักษณะกราฟที่แสดงพีคเด่นที่ตำแหน่ง 2θ เดียวกันคือ 14.5° (110), 16.5° (110) และ 22.5° (200) [17, 18] และเมื่อนำกราฟดังกล่าวไปหาปริมาณผลึก ด้วยวิธี XRD amorphous subtraction [14] พบว่าปริมาณผลึกของเซลลูโลสในแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบบที่เทียบกับยางธรรมชาติลดลงเมื่อระยะเวลาในการทำ partial dissolution เพิ่มมากขึ้น [8]

ภาพที่ 5(c) แสดง XRD diffractogram ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติในปริมาณต่าง ๆ กัน และ ผ่านการทำ partial dissolution เป็นระยะเวลา 120 นาที จากภาพจะพบว่า แผ่นฟิล์มที่มีการเติมยางธรรมชาติในปริมาณ 5% และ 10% โดยน้ำหนักจะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 22.5° มีความสูงของพีคที่มากเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มที่มีการเติมยางในปริมาณอื่น ๆ เมื่อคำนวณหาปริมาณผลึกพบว่าปริมาณผลึกที่สูงด้วย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในขั้นตอนการทำ partial dissolution นั้น มีเพียงเซลลูโลสเท่านั้นที่เกิดการบวมตัวแต่วัฏภาคของยางธรรมชาติซึ่งมีความเป็นขี้ดต่ำกว่ามากจะไม่ละลายและคงสภาพเป็นวัฏภาคของแข็งอยู่ หลังจากนั้น ในขั้นตอนการคืนรูป (regeneration) ของแผ่นฟิล์ม พื้นผิวของวัฏภาคของยางอาจทำหน้าที่เป็นบริเวณเหนียวนำไปให้เซลลูโลสเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น

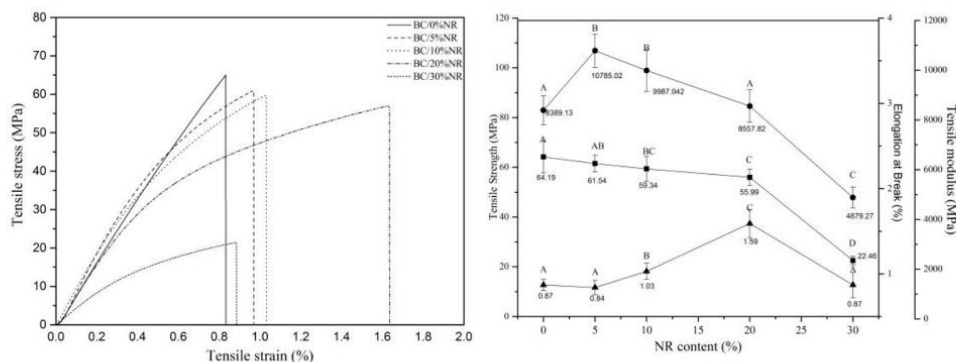


ภาพที่ 5 ผลการทดสอบ XRD เปรียบเทียบ (a) อิทธิพลของการทำ partial dissolution ของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (b) ฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ (c) ปริมาณของยางธรรมชาติของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติที่ผ่านระยะเวลาการทำ partial dissolution 120 นาที

สมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียและแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ค่า tensile modulus, tensile strength, และ elongation at break ของแผ่นฟิล์มแสดงได้ดังภาพที่ 6 พบว่าค่า tensile strength มีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณของยางธรรมชาติในแผ่นฟิล์มมากขึ้น เนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วยางธรรมชาติมีความต้านทานแรงดึงต่ำเมื่อเติมลงไปในวัฏภาคของเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่มีความต้านทานแรงดึงสูงเป็นผลทำให้ความต้านทานแรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เติมลงไป เมื่อพิจารณาค่า tensile modulus พบว่าค่า modulus ของแผ่นฟิล์มสัมพันธ์กับปริมาณผลึกของแผ่นฟิล์มที่หาได้จาก การทดสอบด้วยเทคนิค XRD โดยแผ่นฟิล์มที่มีสัดส่วนของปริมาณยางธรรมชาติที่ 5%wt และ 10%wt พบว่าค่า modulus มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มที่ไม่มียางธรรมชาติ แต่เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้นเป็น 20% และ 30% ค่า modulus จะลดลงตามลำดับ โดยเฉพาะในแผ่นฟิล์มที่มีปริมาณยาง 30% นั้น ค่า modulus และ tensile strength จะลดลง

มากอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้เป็นเพราะวิกฤตขางนั้นเกาะกลุ่มกันจนมีขนาดใหญ่และกระจายตัวไม่สม่ำเสมอในเซลล์โลสจึงจะเห็นได้จากผลการทดสอบพื้นฐานวิทยาให้ภาพ 4(c)



ภาพที่ 6 สมบัติเชิงกลของฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติ

(a) ตัวแทน Stress-Strain Curve, (b) อิทธิพลของปริมาณยางมีอยู่ในแผ่นฟิล์มที่มีผลต่อ tensile strength [■], tensile modulus [●] และ elongation at break [▲] ของแผ่นฟิล์ม

พิจารณาค่า elongation at break ของฟิล์มพบว่ามีความเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติที่เติมลงไป โดยจะมีค่าสูงสุดที่ปริมาณการเติมยางเท่ากับ 20 % และ จากผลการทำสอบทางสถิติโดยใช้ one-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้การเปรียบเทียบแบบ Fisher's pairwise พบว่าแผ่นฟิล์ม BC/20%NR มีค่า elongation at break สูงกว่าฟิล์มเซลลูโลสจากแบคทีเรียที่เติมยางธรรมชาติในอัตราส่วนอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ โดยมากกว่าฟิล์มที่ไม่มีการเติมยาง (BC/0%NR 120 min.) ถึง 83% แต่เมื่อปริมาณยางในแผ่นฟิล์มเพิ่มสูงขึ้นเป็น 30% ค่า elongation at break จะลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เพราะวิกฤตขางธรรมชาติเกิดการเกาะกลุ่มกันจนมีขนาดใหญ่ เนื่องจากขางธรรมชาติมีความเป็นขี้ตัวเมื่เทียบกับเซลลูโลสจากแบคทีเรีย

สรุปผลการทดลอง

แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติในอัตราส่วนยางธรรมชาติเท่ากับ 5%wt, 10%wt, 20%wt และ 30%wt สามารถเตรียมได้ด้วยกระบวนการหล่อด้วยตัวทำละลาย (solvent casting) การนำแผ่นฟิล์มมาผ่านกระบวนการละลายแบบบางส่วน (partial dissolution) ด้วยสารละลายผสมระหว่าง NaOH : urea : thiourea ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 8 : 8 : 6.5 จะทำให้ปริมาณผลึกของเซลลูโลสในแผ่นฟิล์มลดลงส่งผลให้แผ่นฟิล์มที่มีความโปร่งแสงเหมาะกับการนำไปใช้งานบรรจุภัณฑ์มากขึ้น การเติมยางธรรมชาติลงไปในแผ่นฟิล์มไม่เกิน 20% มีผลทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มมีแนวโน้มลดลงเพียงเล็กน้อยแต่แผ่นฟิล์มจะมีค่า elongation at break ที่สูงขึ้นค่อนข้างมาก โดยแผ่นฟิล์มที่มีปริมาณยางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบอยู่ 20% โดยน้ำหนัก

จะมีค่า elongation at break เพิ่มขึ้นถึง 83% โดยมีค่า tensile strength ลดลงเพียง 13% เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มที่ไม่มียางธรรมชาติผสมอยู่

อภิปรายผล

แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติโดยมีปริมาณยางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบอยู่ 20% โดยน้ำหนักมีความเหมาะสมที่สุดที่จะเลือกนำไปพัฒนาต่อเป็นฟิล์มสำหรับบรรจุภัณฑ์ ทั้งนี้เพราะแผ่นฟิล์มดังกล่าวมีค่า tensile strength ลดลงเพียง 13% แต่มีค่า elongation at break เพิ่มขึ้นถึง 83% เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นฟิล์มที่ไม่มียางธรรมชาติผสมอยู่ โดยฟิล์มดังกล่าวผลิตขึ้นโดยใช้วัตถุดิบหลักที่เป็นพอลิเมอร์จากชีวภาพทั้งหมด

ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยพบว่าความเข้ากันได้ของเซลลูโลสจากแบคทีเรียกับยางธรรมชาติยังเข้ากันได้ น้อย เนื่องจากความเป็นขั้วของยางธรรมชาติต่ำ เมื่อเทียบกับความเป็นขั้วของเซลลูโลสจากแบคทีเรีย ดังนั้นควรปรับปรุงความเป็นขั้วของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น เช่น คัดแปร โมเลกุลของยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอพอกไซค์ หรือคัดแปรเซลลูโลสจากแบคทีเรียให้มีขั้วลดลง เช่น เซลลูโลสอีเทอร์ หรือเซลลูโลสเอสเทอร์ เพิ่มความเข้ากันได้ทางเคมี เพื่อให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน จะส่งผลทำให้ค่าสมบัติเชิงกลเพิ่มมากขึ้น

รายการอ้างอิง

1. Huang, Huang-Chan., and Li-Chen Chen. (2010). "In situ modification of bacterial cellulose network structure by adding interfering substances during fermentation." **Bioresource Technology** 101, 6084-6091.
2. Hu, Weili., and Shiyen Chen. (2014). "Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites." **Carbohydrate Polymers** 101, 1043-1060.
3. Dieter, Klemm., and Schumann Dieter. (2001). "Bacterial synthesized cellulose-artificial blood vessels for microsurgery." **Progress in Polymer Science** 26, 1561-1603.
4. Chawla, Prashant R., and Ishwar B. Bajaj. (2009). "Microbial cellulose: fermentative production and applications." **Food Technol Biotechnol** 107-124.
5. Yamanaka, S., and K. Watanbe. (1989). "The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose." **Journal of Materials Science** 24, 3151-3345.
6. พงษ์ธร แซ่ฮุย, (2548). ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) พิมพ์ครั้งที่ 2: ซีอีดูเคชั่น จำกัด (มหาชน)

7. กรรณิการ์ ขวัญมิ่ง. (2551). "การเกิดโครงสร้างค้ำยด้วยแสงอัลตราไวโอเลตของยางธรรมชาติเหลวอะครีเลทเพื่อการประยุกต์ใช้ในการเคลือบผิว." *ปริญญาศึกษาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์*,
8. Pandey, Manisha., and Muhammad Mustafa Abeer. (2014). "Dissolution study of bacterial cellulose (nata de coco) from local food industry " **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences Vol. 6** 6, 89-93.
9. Qi, Haisong., and Quanling Yang. (2011). "The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process." **Cellulose** 237–245.
10. Yan, Lifeng., and Zhijuan Gao. (2008). "Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution." **Cellulose** 15, 789-796.
11. El-Waki, Nahla A., and Mohammad L. Hassan. (2008). "Structural changes of regenerated cellulose dissolved in FeTNa, NaOH/thiourea, and NMMO systems." **Journal of Applied Polymer Science** 109, 2862-2871.
12. Luo, Xiaogang., and Lina Zhang. (2013). "New solvents and functional materials prepared from cellulose solutions in alkali/urea aqueous system." **Food Research International** 387-400.
13. Zhang, Shuai., and Fa-Xue Li. (2010). "Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution." **Carbohydrate Polymers** 81, 668-674.
14. Park, Sunky., and John O Baker. (2010). "Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance." **Biotechnology for Biofuels** 10, 10.
15. เพ็ญศรี อนุรักษณ์. "การสังเคราะห์และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติปรับเปลี่ยนตามอุณหภูมิ." *ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร*,
16. Soheilmoghaddam, Mohammad., and Wahit Uzir Wahit. (2013). "Regenerated cellulose/epoxidized natural rubber blend film." **Materials Letters** 111, 221-224.
17. Kurniawan, Hengky., and Yun-Sheng Ye. (2013). "Improvement of biofouling resistance on bacterial cellulose membranes." **Biochemical Engineering Journal** 78, 138-145.
18. Czaja, Wojciech., and Dwight Romanovicz. (2004). "Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture." **Cellulose** 403-411.

ภาคผนวก

ผู้วิจัย นายทนงศักดิ์ กันตุน, ผศ.ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส อาจารย์ที่ปรึกษา
 สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ สถาบันการศึกษา มหาวิทยาลัยศิลปากร
 เบอร์โทรศัพท์ 092-267-6911 e-mail kantun_t@silpakorn.edu

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ทนงศักดิ์ กันตุน
วัน เดือน ปี เกิด	6 พฤษภาคม 2534
สถานที่เกิด	จังหวัดเชียงราย
วุฒิการศึกษา	ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมี และวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	194 ม.12 ต.โป่งงาม อ.แม่สาย จ.เชียงราย
ผลงานตีพิมพ์	ทนงศักดิ์ กันตุน, วันชัย เลิศวิจิตรจรัส. "การเตรียมและสมบัติของฟิล์มพอลิ เมอร์ผสมระหว่างเซลลูโลสจากแบคทีเรียและยางธรรมชาติ", การประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษาระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ 8 "ประเทศไทย 4.0 นวัตกรรมสร้างสรรค์สู่การพัฒนาที่ยั่งยืน" , ศูนย์มานุษยวิทยาสิรินธร (องค์การมหาชน) กรุงเทพฯ, วันที่ 20-21 กรกฎาคม 2560

